Série A, n° 4096
N° d'ordre : 4947

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACOB ALAGY

Première thèse

Contribution à l'étude de l'oxydation compétitive des hydrocarbures en phase liquide

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 30 mai 1963, devant la commission d'examen

MM. LAFFITTE *Président.*
CHAMPETIER, DUBOIS J. E. } *Examinateurs.*

PUBLIÉ PAR LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES
1963, vol. XVIII, n° 6

PARIS

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549214_0049

Série A, n° 4096
N° d'ordre : 4947

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacob ALAGY

Première thèse

Contribution à l'étude de l'oxydation compétitive des hydrocarbures en phase liquide

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 30 mai 1963, devant la commission d'examen

MM. LAFFITTE *Président.*
CHAMPETIER, DUBOIS J. E. *Examinateurs.*

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

PUBLIÉ PAR LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES
1963, vol. XVIII, n° 6

PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... M. ZAMANSKY.

JULIA G..... T Analyse sup. et Algèbre sup.
PRENANT..... T Anat. et Histol. comp.
GRASSÉ..... T Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST..... T Chimie organique.
WYART ..... T Minéralogie et Cristallogr.
TEISSIER..... T Zoologie.
MANGENOT..... T Biologie végétale (Orsay).
AUGER ..... T Physique quantique et Relativité.
MONNIER..... T Physiologie générale.
PIVETEAU..... T Paléontologie.
ROCARD..... T Physique (E. N. S.).
CARTAN ..... T Mathématiques (E. N. S.).
LAFFITTE..... T Chimie générale.
FAVARD..... T Géométrie supérieure.
COULOMB..... T Physique du Globe.
M^lle^ COUSIN..... T Biologie animale (S. P. C. N.).
CHRÉTIEN..... T Chimie minérale.
DRACH..... T Zoologie.
KASTLER..... T Physique (E. N S.).
EPHRUSSI..... T Génétique.
RIVIÈRE..... T Géologie (S. P. C. N.) et Sédim.
GAUTHERET..... T Biologie végétale (P. C. B.).
LUCAS R..... T Recherches physiques.
THOMAS A..... T Biologie cellulaire.
ARNULF..... T Optique appliquée.
MORAND..... T Physique Enseignement.
SOLEILLET..... T Physique (P. C. B.).
FORTIER..... T Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON..... T Astronomie.
PETIT..... T Biologie maritime.
QUENEY..... T Météorologie et Dynamique atmosphérique.
GALLIEN..... T Embryologie.
EICHHORN..... T Botanique.
DE CUGNAC..... T Biol. végétale (S. P. C. N.).
M^lle^ CAUCHOIS... T Chimie physique.
THELLIER..... T Physique du Globe.
L'HÉRITIER..... T Biologie générale (Orsay).
GRIVET..... T Radio-électricité (Orsay).
PONCIN..... T Mécanique générale.
DUBREIL..... T Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET..... T Chimie organique.
CAGNIARD..... T Géophysique appliquée.
CHAMPETIER..... T Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER..... T Micropaléontologie.
JUNG..... T Pétrographie.
TRILLAT..... T Microscopie et Diffraction électronique.
WIEMANN..... T Chimie organ. et structur.
JACQUINOT..... T Spectroscopie et Physique céleste (Orsay).
VASSY..... T Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES.... T Théories physiques.
AMIEL..... T Chimie générale.
HOCART..... T Minéralogie et Cristallogr.
MATHIEU J.-P..... T Physique (Optique).
COUTEAUX..... T Biologie animale (P. C. B.).
MAY..... T Zoologie (Orsay).
CHOQUET..... T Théorie des fonct. et Topol.
FELDMANN..... T Biologie végétale marine.
GUINIER..... T Phys. des solides (Orsay).
JOST..... T Physiologie comparée.
FORTET..... T Calcul des probabilités et Physique mathématique.
SCHARTZ..... T Calc. différentiel et intégral.
CHOUARD..... T Physiologie végétale.
MALAVARD..... T Aviation (Techn. aéronaut.).
BRELOT..... T Calc. différentiel et intégral.
NORMANT..... T Chtmie organique.
BÉNARD..... T Chimie minérale.
BUVAT..... T Botanique (E. N. S.).
DUGUE..... T Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC..... T Psychophysiologie.
ULRICH..... T Physiologie végétale.
MARÉCHAL..... T Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN..... T Théories chimiques.
CHADEFAUD..... T Botanique.
M^lle^ LE BRETON . T Physiologie de la nutrition.
SALEM..... T Mathématiques générales.
LELONG..... T Application de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS..... T Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN..... T Topologie algébrique.
FRANÇON..... T Physique (S. P. C. N.).
GLANGEAUD..... T Géog. physique et Géologie dynamique.
GODEMENT..... T Mathématiques (M. P. C.).
PISOT..... T Tech. mathém. de la phys.
ROCH..... T Géologie.
SCHATZMAN..... T Astrophysique.
TERMIER..... T Paléontologie stratigr.
ZAMANSKY..... T Mathématiques générales.
LENNUIER..... T Physique (M. G. P.).
RIZET..... T Génétique.
ROUTHIER..... T Géologie appliquée.
M^me^ TONNELAT.. T Physique théorique.
DIXMIER..... T Mathématiques (M. P. C.).
SOUCHAY..... T Chimie générale.
AIGRAIN..... T Electrotechnique générale.
BRUSSET..... T Chimie systématique.
LÉVY M..... T Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
M^me^ CHAIX..... T Chimie biologique.
M^me^ HUREL-PY... T Biologie végétale (P. C. B.).
PIAUX..... T Chimie (M. P. C.).
BRUN..... T Méc. théorique des fluides
LEDERER..... T Chimie biologique.
M^me^ DUBREIL..... T Mathém. (Agrégation).
M^me^ LELONG..... T Mathématiques II (E. N. S.).
BELLAIR..... T Géologie (S. P. C. N.).
COTTE..... T Physique électricité.
DUBOIS J.-E..... T Chimie organique.
LAMOTTE..... T Zoologie (E. N. S.).
MICHEL A..... T Chimie minérale (Orsay).
OLMER..... T Energétique générale.
ROUAULT..... T Electricité (Orsay).
GAUTHIER..... T Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ.... T Chimie physique.
BROSSEL..... T Physique atomique.
BUSER..... T Physiologie comparée.
CAMUS..... T Physiol. vég. (B. M. P. V.).
CASTAING..... T Physique II thermod. (Orsay).
CURIEN..... T Minéralogie et Cristallogr.
MOYSE..... T Physiologie vég. (Orsay).
NOIROT..... T Evolution des êtres organisés.
PANNETIER..... T Chimie générale.
POSSOMPES..... T Zoologie.
PULLMANN..... T Chimie quantique.
TEILLAC..... T Physique nucl. et Radio-act.
TONNELAT..... T Biologie physico-chimique.
VILLE..... T Econométrie.
VILLEMART..... T Chimie (P. C. B.).
DODE..... T Chimie (Orsay).
FREYMANN..... T Recherches physiques.
GUINOCHET..... T Biologie végétale (S. P. C. N.). (Orsay).
ROLLET..... T Chimie minérale (P. C. B.).
M^lle^ JOSIEN..... T Chimie (S. P. C. N.).
CHEVALLEY..... T Géométrie algébrique et Théorie des groupes.
ARNOULT..... T Electronique (Orsay).
CHAPELLE..... T Physique (Orsay).
DELANGE..... T Mathématiques (Orsay).
DENY..... T Mathém. génér. (Orsay).
GERMAIN..... T Méc. théorique des fluides.
LUCAS G..... T Géologie.
ALLARD..... T Chimie physique.
BERTHELOT..... T Phys. des particules fondamentales.
BRICARD..... T Météorologie et physique de l'atmosphère.
M^me^ ALBE-FESSARD..... T Psychophysiologie.
FRIEDEL..... T Phys. des solides (Orsay).
JULIA M..... T Etudes des Moléculaires naturelles complexes.
LENDER..... T Biologie animale (S. P. C. N.). (Orsay).
MAGAT..... T Physico-chimie des radio-éléments.
M^lle^ QUINTIN.... T Electrochimie.
MONOD..... T Chimie du métabolisme.
BENOIT..... T Physiologie anim. (Orsay).
DE POSSEL..... T Analyse numérique.
CHARLOT..... T Chimie analytique.
LEMÉE..... T Phys. végétale (B. M. P. V.). (Orsay).
GUÉRIN..... T Chimie (M. P. C.) (Orsay).
CHATELET M..... T Chimie (P. C. B.).
JEAN..... T Physique nucléaire (Orsay).
MATTLER..... T Physique (S. P. C. N.).
BERGERARD..... T Zoologie (Orsay).
BERTEIN..... T Electronique (Orsay).
BOUISSIÈRES..... Chimie des radio-éléments (Orsay).
M^me^ COUTURE... T Thermodynamique et Mécanique physique.
ELLENBERGER.... T Géologie des grandes régions du globe.
FRANC..... T Biologie animale (P. C. B.).
SCHNELL..... Botanique tropicale (Orsay).
STOLKOWSKI.... T Physiologie générale.
ACHER..... Chimie biol. (Orsay).
BAUDOIN..... Biologie anim. (P. C. B.).
BEAUMONT..... Biologie anim. (S. P. C. N.).
BLAMONT..... T Géophysique ionosphère.
BOURREAU..... Botanique.
CURIE D..... Physique (M. G. P.).
DURAND-DELGA. T Géologie.
FRÉON..... T Chimie organique (Orsay).
HELLER..... T Physiologie végétale.
TORTRAT..... T Calcul des probabilités.
CAILLEUX..... Géologie (S. P. C. N.).
MAGNAN..... T Physique (S. P. C. N.).
DAUDEL..... T Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théor. et à la physique nucléaire.
M^lle^ FOURCROY. Biologie végét. (S. P. C. N.).
M^me^ CHOQUET-BRUHAT..... T Mécanique analytique et Mécanique céleste.
M^lle^ VEIL..... Physiologie générale.
LWOFF..... T Microbiologie.
SIESTRUNCK..... T Mécanique physique et expérimentale.
LACOMBE..... T Métallur. des métaux nucl.
BROCHARD..... T Physique (P. C. B.) (Orsay).
CABANNES..... T Mécanique générale.
LESIEUR..... T Mathém. (Orsay).
MAZET..... T Mécanique générale (Orsay).
CAIRE..... Géographie phys. et Géol. dynamique.
COMOLET..... T Mécanique des fluides.
CORABŒUF..... Physiologie animale (Orsay).
DELLOUE..... Physique de l'exosphère.
GORENFLOT..... Botanique II (Orsay).
HOUILLON..... Biologie animale (P. C. B.).
JULLIEN J..... Chimie (P. C. B.) (Orsay).
MALGRANGE..... T Tech. math. de la phys.(Orsay).
OLIVIER..... Antropologie.
NOZERAN..... T Botanique II (Orsay).
BLANC-LAPIERRE T Physique (E. N. S.) (Orsay).
CHEVAUGEON... T Botanique (Orsay).
KAHANE..... T Mathématiques (Orsay).
SAMUEL..... T Mathém. (E. N. S. féminines).
KOURGANOFF... T Astronomie (Orsay).
THIRY..... T Mécanique céleste.
ABELES..... Physique (S. P. C. N.).
AMAT..... Physique (P. C. B.).
AUBOIN..... Géologie.
M^me^ BENOIT-GUEUTAL..... Physique nucl. et radioactivité.
BOUGIS..... Biologie marine (Villefranche-sur-Mer).
BRUHAT..... T Mathématiques (M. P. C.).
BRUNN..... T Géologie historique (Orsay).
CHABBAL..... Physique (M. G. P.) (Orsay).
DEHEUVELS..... T Mathématique propé. (Orsay).
D'ESPAGNAT..... Physique théorique (Orsay).
FURON..... Géologie (S. P. C. N.).
M^me^ GANS..... T Génétique.
GENEVES..... Biologie végétale (P. C. B.).
GUILBERT..... Physique (C. U. S. Orléans).
HUPE..... Pétrographie.
HOLLANDE..... T Biologie générale.
LIONS..... T Analyse numérique.
MAITTE..... Chimie (P. C. B.).
MEYER..... Physique propédeutique.
NICOLAS..... Géologie appliquée.
PANIGEL..... Biologie générale.
RAVIER..... Pétrographie.
ROSEAU..... T Méc. théorique des fluides.
ROUBINE..... Électronique.
SILBER..... T Chimie (P. C. B.).
UEBERSFELD..... T Électronique.
YVON..... T Théories physiques.

Secrétaire général..... .... R. POULLAIN.

Ce travail, ici présenté, a été effectué dans les laboratoires de l'*Institut Français du Pétrole.*

Qu'il me soit permis d'exprimer ici ma reconnaissance envers tous ceux qui m'ont aidé à le mener à bien.

Que M. le professeur LAFFITTE qui a bien voulu patronner cette recherche trouve ici l'expression de ma profonde gratitude. Je tiens aussi à remercier MM. les professeurs CHAMPETIER et DUBOIS qui ont accepté de faire partie de la commission d'examen.

Je me permets d'adresser mes plus sincères remerciements à M. NAVARRE, président-directeur général de l'*Institut Français du Pétrole* ainsi qu'à M. COUSSEMANT directeur du centre d'études supérieures « Raffinage et Génie Chimique à l'*École Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs.* Je tiens tout particulièrement à assurer M^lle^ CLÉMENT, chef du laboratoire oxydation, et M. BALACEANU, directeur scientifique de l'*Institut Français du Pétrole,* qui m'ont toujours fait part de leurs conseils éclairés, de ma profonde gratitude.

SOMMAIRE

INTRODUCTION 2

I. OXYDATION DES HYDROCARBURES 2

a. Hypothèses des longues chaînes cinétiques 3
b. Hypothèse de l'état quasi stationnaire de la concentration en radicaux libres 3

II. COOXYDATION DES HYDROCARBURES 4

III. CONSIDÉRATIONS SUR LES ÉQUATIONS CINÉTIQUES DE LA COOXYDATION 6

1. Calcul de l'expression de la tangente à l'origine 6
2. Méthode de calcul direct de r_A, r_B, Φ 11

IV. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET VÉRIFICATION DES CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES 12

1. Vérification expérimentale des calculs développés 12
Cas d'additivité linéaire des vitesses d'oxydation 13
2. Entraînement de l'oxydation d'un hydrocarbure 15
3. Résultats obtenus dans la détermination des constantes cinétiques r_A, r_B, et Φ par la méthode du calcul direct 19
4. Utilisation systématique de la méthode développée pour la détermination des constantes de rupture 21
Cohérence des résultats 25
Radicaux péroxydiques tertiaires 25
Radicaux péroxydiques secondaires et primaires 29
Hydrocarbures présentant plusieurs groupements oxydables dans leur molécule 29

CONCLUSION 29

BIBLIOGRAPHIE 30

INTRODUCTION

Un grand nombre de réactions particulièrement importantes de la chimie organique telles la polymérisation, l'oxydation et l'halogénation sont interprétées par un mécanisme de réactions en chaînes radicalaires. L'étude des réactions complexes de ce type faisant intervenir plusieurs constituants est peu avancée. La chloration de mélanges d'hydrocarbures présente le cas le plus simple qui ait pu être élucidé. La copolymérisation constitue certainement l'exemple le plus important de réactions en chaînes complexes à deux constituants à réactions de rupture biparticulaires. De nombreux travaux ont été effectués dans ce domaine. Ils portent sur la répartition des monomères, dans le copolymère obtenu, répartition qui présente une importance pratique considérable. Par contre, peu de travaux ont été effectués sur l'étude de la vitesse de copolymérisation dont la détermination est délicate et peu précise.

Dans le cas de l'oxydation des hydrocarbures en phase liquide, la valeur de la vitesse mesurée par absorption d'oxygène étant précise, la cinétique a été très bien étudiée et le mécanisme de ces réactions a pu être élucidé.

La cooxydation d'un mélange binaire d'hydrocarbures constitue donc un exemple particulièrement favorable pour étudier la cinétique des réactions en chaînes compétitives. Elle permet de préciser l'influence de l'interaction des chaînes sur la vitesse globale d'oxydation. Dans ce cas, il semble possible d'avoir accès directement, sur la base des données vitesse-concentration, aux différentes constantes cinétiques relatives à cette réaction.

Cette étude doit conduire au classement des constantes de rupture des radicaux peroxydiques $RO_2\cdot$ qui interviennent dans ces réactions.

Enfin, l'étude de la cooxydation doit permettre de prévoir l'influence de l'addition d'une série d'hydrocarbures sur la vitesse d'oxydation. On pourrait ainsi expliquer, au cours d'une oxydation, soit des effets d'entraînement, soit des effets d'inhibition tels que l'inhibition de l'oxydation du cumène par des oléfines. Tels sont les objectifs de ce travail dont les répercussions pratiques sont nombreuses : interprétation de l'oxydation de mélanges d'hydrocarbures, possibilités d'entraînement, nécessité d'éliminer certaines substances qui bien qu'oxydables agissent en inhibiteurs.

I. OXYDATION DES HYDROCARBURES

Il est actuellement parfaitement établi que l'oxydation des hydrocarbures en phase liquide est une réaction homogène qui fait intervenir des radicaux libres selon un mécanisme en chaînes (1) (2) (3) (4).

Les diverses réactions élémentaires d'un tel mécanisme se groupent en stades bien définis. On y distingue le stade **d'initiation des chaînes** au cours duquel il y a production de la forme active ; le stade de **propagation des chaînes** au cours duquel la forme active intervient dans une succession de cycles qui la régénèrent chaque fois tout en transformant le réactif en hydroperoxyde et finalement le stade de rupture ou **terminaison des chaînes** au cours duquel il y a désactivation des formes actives par transformation en produits inertes.

A partir d'une pression partielle d'oxygène suffisante (supérieure à 50 mm Hg) les formes actives intervenant dans le stade de terminaison des chaînes sont uniquement des radicaux peroxydiques $RO_2\cdot$ (3) (4).

Nous obtenons ainsi le schéma cinétique simplifié ci-dessous :

Initiation	[Init.]	$\rightarrow$	$R\cdot$	V_i
Propagation	$R\cdot + O_2$	$\rightarrow$	$RO_2\cdot$	
	$RO_2\cdot + RH$	$\rightarrow$	$ROOH + R\cdot$	k_p
Rupture	$RO_2\cdot + RO_2\cdot$	$\rightarrow$	$ROOR + O_2$	k_t

Pour pouvoir, à partir d'un tel schéma, obtenir l'expression de la vitesse de la réaction, il faut utiliser les deux hypothèses fondamentales ci-après.

a. Hypothèses des longues chaînes cinétiques.

On admet qu'une forme active, créée dans le stade d'initiation, intervient un grand nombre de fois dans le cycle du stade propagation avant de se désactiver dans le stade de terminaison des chaînes. Ceci implique que pratiquement les réactifs se consomment dans le stade de propagation et on peut alors écrire :

Vitesse globale = Vitesse de propagation.

b. Hypothèse de l'état quasi stationnaire de la concentration en radicaux libres.

La concentration en formes actives qui s'élève très rapidement pendant la période initiale de l'activation se stabilise dès que leur vitesse d'apparition devient égale à leur vitesse de disparition ; on atteint alors le régime stationnaire et nous avons :

Vitesse d'initiation = Vitesse de terminaison.

La vitesse de propagation est par définition égale à la vitesse d'apparition des forme actives V_i multipliée par le nombre de molécules de produits engendrés par chaque forme active avant sa désactivation :

$$V_p = V_i n \qquad \text{d'où} \qquad n = \frac{V_p}{V_i}$$

n est la longueur de la chaîne cinétique.

Pour initier l'oxydation d'un hydrocarbure RH, il suffit de créer des radicaux libres dans le milieu. Ces radicaux libres en attaquant RH engendrent des radicaux hydrocarbonés $R\cdot$ et la réaction est alors initiée.

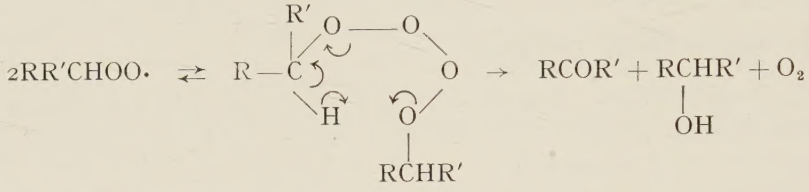
Les radicaux libres dans le milieu peuvent être créés par décomposition thermique d'un corps susceptible d'en fournir, par exemple : les hydroperoxydes, les azonitriles, etc. Lorsque c'est l'hydroperoxyde produit par la réaction qui fournit ces radicaux en se décomposant partiellement, nous avons une autoxydation.

En utilisant les deux hypothèses fondamentales énoncées précédemment, le schéma cinétique ci-dessus nous permet d'obtenir l'expression de la vitesse :

$$V = -\frac{dO_2}{dt} = \frac{d[ROOH]}{dt} = V_i^{1/2} k_p k_t^{-1/2} [RH] \qquad [1]$$

L'équation [1] a été vérifiée par J. L. BOLLAND et ses collaborateurs dans une série de travaux remarquables (3) (4) sur un grand nombre d'exemples.

D'après cette expression, on voit que l'oxydabilité d'un hydrocarbure exprimée par $k_p \cdot k_t^{-1/2}$ dépend à la fois de k_p, caractéristique de sa structure, mais aussi de k_t, et la valeur de cette constante est liée au mécanisme de recombinaison des radicaux peroxydiques $RO_2\cdot$. Ce mécanisme est très difficile à étudier à cause de la très faible concentration de ces radicaux au cours de l'oxydation. G. A. RUSSEL (13) a proposé pour la recombinaison des $RO_2\cdot$ secondaires et primaires le schéma suivant (il y a formation rapide et réversible d'un intermédiaire cyclique qui se décompose lentement et de manière irréversible) :



Les radicaux peroxydiques tertiaires ne peuvent pas donner le mode de recombinaison ci-dessus parce que le carbone porteur du groupement $-O-O\cdot$ n'a pas d'atome d'hydrogène. BLANCHARD a proposé (15) pour la recombinaison des $RO_2\cdot$ tertiaires du cumène le mécanisme suivant :

$$2\,RO_2\cdot \rightarrow ROOOOR$$
$$ROOOOR \rightarrow O_2 + (2\,RO\cdot)$$
$$[2\,RO\cdot] \begin{cases} \rightarrow ROOR \\ \rightarrow CH_3COC_6H_5 + CH_3\cdot \end{cases}$$

L'existence de l'étape :

$$ROOOOR \rightarrow O_2 + (2\,RO.)$$

a été démontrée par BARTLET (16).

II. COOXYDATION DES HYDROCARBURES

L'oxydation de deux hydrocarbures R_AH et R_BH en mélange se fait selon un mécanisme par radicaux libres qui est beaucoup plus complexe que celui de chaque hydrocarbure pris individuellement. En effet, chacun des radicaux peroxydiques $R_AO_2\cdot$ et $R_BO_2\cdot$ a la possibilité d'attaquer l'un ou l'autre des hydrocarbures dans l'étape de propagation de la chaîne. L'étape de rupture est modifiée par la possibilité de terminaison entre deux radicaux dissemblables. Le schéma général devient alors le suivant (5) (6) (7) :

Initiation	ADBN	$\rightarrow$	$R_AO_2\cdot$ et $R_BO_2\cdot$	V_i
Propagation	$R_AO_2\cdot + R_AH$	$\rightarrow$		k_{AA}
	$R_AO_2\cdot + R_BH$	$\rightarrow$		k_{AB}
	$R_BO_2\cdot + R_AH$	$\rightarrow$		k_{BB}
	$R_BO_2\cdot + R_BH$	$\rightarrow$		k_{BA}

Rupture

$$\begin{aligned} R_AO_2\cdot + R_AO_2\cdot &\rightarrow k_{t_{AA}} \\ R_AO_2\cdot + R_BO_2\cdot &\rightarrow k_{t_{AB}} \\ R_BO_2\cdot + R_BO_2\cdot &\rightarrow k_{t_{BB}} \end{aligned}$$

En utilisant les deux hypothèses fondamentales de la concentration stationnaire en radicaux libres, et des chaînes cinétiques longues, on obtient l'équation générale donnant l'expression de la vitesse globale d'oxydation. Cette expression est tout à fait générale et peut être utilisée dans le cas de toutes les réactions en chaînes compétitives avec deux constituants et à ruptures biparticulaires (ex. copolymérisation) (1) (2) :

$$V = \frac{V_i^{1/2}\,(k_{BA}k_{AA}[R_AH]^2 + 2\,k_{AB}k_{BA}[R_AH]\,[R_BH] + k_{BB}k_{AB}[R_BH]^2)}{(k_{t_{AA}}k_{BA}^2[R_AH]^2 + 2\,k_{t_{AB}}k_{AB}k_{BA}[R_AH][R_BH] + k_{t_{BB}}k_{AB}^2[R_BH]^2)^{1/2}} \qquad [2]$$

en posant :

$$\delta_A = \frac{k_{t_{AA}}^{1/2}}{k_{AA}}\,; \qquad \delta_B = \frac{k_{t_{BB}}^{1/2}}{k_{BB}}\,; \qquad \Phi = \frac{k_{t_{AB}}}{(k_{t_{AA}}k_{t_{BB}})^{1/2}}$$

$$r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}}\,; \qquad r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}}$$

l'équation [2] peut aussi s'écrire :

$$V = \frac{V_i^{1/2}\,(r_A[R_AH]^2 + 2\,[R_AH]\,[R_BH] + r_B[R_BH]^2)}{(r_A^2\delta_A^2[R_AH]^2 + 2\Phi r_A r_B\delta_A\delta_B[R_AH]\,[R_BH] + r_B^2\delta_B^2[R_BH]^2)^{1/2}} \qquad [3]$$

C'est G. A. Russel (5) qui, le premier, a utilisé l'expression de vitesse de copolymérisation [3], pour interpréter le phénomène de cooxydation dans le cas du couple cumène-tétraline. Il a déterminé par l'analyse infrarouge les valeurs de r_A et r_B à l'aide de l'équation :

$$\frac{d[R_AH]}{d[R_BH]} = \frac{[R_AH]}{[R_BH]}\cdot\frac{(r_A[R_AH] + [R_BH])}{([R_AH] + r_B[R_BH])} \qquad [4]$$

et à partir de l'équation [3] la valeur de Φ. Il a ainsi pu expliquer l'inhibition de la vitesse d'oxydation du cumène par de faibles quantités de tétraline en montrant que la présence de faibles quantités de tétraline dans le cumène abaisse considérablement la concentration stationnaire des radicaux peroxydiques. G. A. Russel a aussi utilisé le phénomène de la cooxydation pour étudier l'influence des substituants du noyau aromatique sur l'oxydabilité des groupements méthyle et isopropyle portés par le noyau aromatique (6). L'ensemble de ces travaux faisait apparaître la cooxydation comme un exemple très intéressant pour l'étude du mécanisme des réactions en chaînes complexes.

Ayant repris ces résultats non seulement sur l'exemple tétraline-cumène mais également sur d'autres hydrocarbures, nous avons observé des courbes présentant non seulement des minima mais aussi des maxima et il nous est apparu comme indispensable de chercher à préciser le rôle des constantes cinétiques sur l'allure de ces courbes de cooxydation. Mais les équations générales de la cooxydation [3] et [4] sont beaucoup trop complexes pour permettre de préciser le rôle de chacune des différentes constantes cinétiques qui interviennent dans le mécanisme. A cette fin, nous avons été amené à étudier l'expression des tangentes aux deux origines de la courbe : vitesse globale d'oxydation en fonction de la concentration molaire des constituants du mélange binaire.

III. CONSIDÉRATIONS SUR LES ÉQUATIONS CINÉTIQUES DE LA COOXYDATION

1. CALCUL DE L'EXPRESSION DE LA TANGENTE A L'ORIGINE

L'équation de la vitesse globale d'oxydation [2] est une fonction à deux variables : R_AH et R_BH. En différenciant cette fonction par rapport à $[R_BH]$ quand $[R_AH] \to 0$, on obtient :

$$\frac{dV}{d[R_BH]} = \frac{\partial V}{\partial [R_BH]} + \frac{\partial V}{\partial [R_AH]} \cdot \frac{\partial [R_AH]}{\partial [R_BH]} \qquad [5]$$

D'autre part, nous pouvons écrire par définition :

$$\frac{[R_AH]}{[R_AH]_0} + \frac{[R_BH]}{[R_BH]_0} = 1$$

et par différentiation :

$$\frac{d[R_AH]}{[R_AH]_0} + \frac{d[R_BH]}{[R_BH]_0} = 0$$

d'où on tire :

$$\frac{d[R_AH]}{d[R_BH]} = -\frac{[R_AH]_0}{[R_BH]_0}$$

La dérivée partielle $\frac{\partial V}{\partial [R_BH]}$ quand $[R_BH] \to 0$ nous donne :

$$\frac{\partial V}{\partial [R_BH]} = \frac{V_A^0}{[R_AH]_0} \cdot \frac{k_{AB}}{k_{AA}} \left(2 - \frac{k_{t_{AB}} k_{AA}}{k_{t_{AA}} k_{BA}} \right)$$

et $\frac{\partial V}{\partial [R_AH]}$, quand $[R_BH] \to 0$, nous donne :

$$\frac{\partial V}{\partial [R_AH]} = -\frac{V_A^0}{[R_AH]_0}$$

d'où l'équation [5] quand $[R_BH] \to 0$

$$\frac{dV}{d[R_BH]} = \frac{V_A^0}{[R_AH]_0} \cdot \frac{k_{AB}}{k_{AA}} \left(2 - \frac{k_{t_{AB}} k_{AB}}{k_{t_{AA}} k_{BA}} \right) - \frac{V_A^0}{[R_BH]_0} \qquad [6]$$

De la même façon quand $R_AH \to 0$, on obtient l'équation [7] ci-dessous qui se déduit de l'équation [6] en remplaçant dans cette dernière les indices A par B et B par A.

$$\frac{dV}{d[R_AH]} = \frac{V_B^0}{[R_BH]_0} \cdot \frac{k_{BA}}{k_{BB}} \left(2 - \frac{k_{t_{AB}} k_{BB}}{k_{t_{AB}} k_{AB}} \right) - \frac{V_B^0}{[R_AH]_0} \qquad [7]$$

le terme $-\frac{V_A^0}{[R_BH]_0} d[R_BH]$ qui apparaît dans l'équation [6] représente la diminution de la vitesse dV quand on dilue R_AH par R_BH, R_BH étant considéré dans ce cas comme solvant inerte à l'oxydation. La même remarque est valable pour le terme $-\frac{V_B^0}{[R_AH]_0} d[R_AH]$ dans l'équation [7] il représente la diminution de vitesse dV par dilution de R_BH par R_AH, ce dernier étant considéré comme

inerte à l'oxydation. Cette dilution se traduit par une variation linéaire de la vitesse d'oxydation en fonction de la concentration en hydrocarbure.

Nous prenons donc, pour étudier l'influence de l'addition d'un hydrocarbure à un autre, comme référence dans nos raisonnements les droites respectives de dilution d'un des hydrocarbures par l'autre, ce dernier étant considéré chaque fois comme solvant inerte à l'oxydation (fig. 1).

D'après les équations [6] et [7] l'influence de l'addition de R_BH à R_AH et de R_AH à R_BH sur la vitesse globale aux deux origines de la courbe par rapport à cette droite de dilution, dépend du signe de l'expression :

$$A = 2 - \frac{k_{t_{AB}} k_{AA}}{k_{t_{AA}} k_{BA}} \qquad \text{pour l'équation [6]}$$

et :

$$B = 2 - \frac{k_{t_{AB}} k_{BB}}{k_{t_{BB}} k_{AB}} \qquad \text{pour l'équation [7]}$$

L'augmentation ou la diminution de la vitesse dépend que des valeurs relatives des constantes cinétiques. Nous pouvons admettre que :

$$k_{t_{BB}} < k_{t_{AB}} < k_{t_{AA}}$$

On peut aussi admettre que le rapport $\frac{k_{AA}}{k_{BA}}$ a des valeurs voisines de l'unité.

En effet, si les valeurs des constantes de propagation des radicaux peroxydiques varient beaucoup avec la structure de la chaîne hydrocarbonée, par contre les valeurs relatives des constantes de rupture des différents hydrocarbures dépendent surtout de la structure du radical peroxydique R — O — O. On admet que l'influence du squelette sur la réactivité est pratiquement annulée par la présence de l'atome d'oxygène qui se trouve entre l'oxygène activé et le squelette hydrocarboné (7).

On peut donc admettre dans l'expression A pour $\frac{k_{AA}}{k_{BA}}$ des valeurs voisines de 1 et en tout cas comprises entre 0,5 et 2.

Par contre, le rapport $\frac{k_{t_{AB}}}{k_{t_{AA}}}$ a des valeurs de l'ordre de 50 à 100.

Un raisonnement analogue est valable pour B. Nous voyons donc que le calcul développé ci-dessus nous permet de voir que c'est la valeur des constantes de rupture des radicaux peroxydiques qui fixe la position de la tangente, par rapport à la droite de dilution par un solvant inerte, aux deux extrémités de la courbe. Réciproquement des positions données des tangentes donneront des indications sur l'ordre de grandeur de l'une des constantes de rupture à condition que l'autre soit connue.

Compte tenu des remarques ci-dessus nous pouvons, à l'aide des équations [6] et [7] interpréter le phénomène de la cooxydation.

Dans le cas où il y a inégalité entre les constantes de rupture des $RO_2 \cdot$ $k_{t_{AA}} \ll k_{t_{BB}}$ et en supposant que $k_{t_{AA}} < k_{t_{AB}} < k_{t_{BB}}$ l'expression A fixe à la tangente à l'origine de la courbe, quand $[R_BH] \to 0$, trois positions possibles :

$2k_{t_{AA}} < k_{t_{AB}} \frac{k_{AA}}{k_{BA}}$ en dessous de la droite de dilution par un solvant inerte à l'oxydation.

$2k_{t_{AA}} = k_{t_{AB}} \frac{k_{AA}}{k_{BA}}$ coïncident avec cette droite.

$k_{t_{AA}} < k_{t_{AB}} \frac{k_{AA}}{k_{BA}} < 2k_{t_{AA}}$ au dessus de cette droite.

De même quand $[R_AH] \to o$ d'après l'expression B il existe une seule position de la tangente à l'origine de la courbe : elle est toujours au-dessus de la droite de dilution par un solvant inerte.

Les deux cas possibles pour les vitesses d'oxydation de chacun des hydrocarbures purs étant évidemment $V_A^o > V_B^o$ et $V_A^o < V_B^o$ tous les cas de figure possibles sont représentés sur la figure 1.

Dans le cas où il y a égalité entre les constantes de rupture des RO_2.

$$k_{t_{AA}} = k_{t_{BB}} = k_{t_{AB}}$$

nous avons vu ci-dessus que nous pouvons admettre en première approximation $k_{AA} \simeq k_{BA}$ et $k_{BB} \simeq k_{AB}$.

L'expression de la vitesse globale [2] prend la forme simplifiée ci-dessous :

$$V = V_i^{1/2} k_{t_{AA}}^{-1/2} (k_{AA}[R_AH] + k_{BB}[R_BH]) \qquad [8]$$

D'après l'équation [8] la vitesse de cooxydation est obtenue par additivité linéaire des vitesses d'oxydation des hydrocarbures purs quand les constantes de rupture des $RO_2\cdot$ ont la même valeur $k_{t_{AA}} = k_{t_{BB}}$.

Réciproquement : quand nous avons un phénomène d'additivité linéaire des vitesses d'oxydation ceci impose à l'équation [3] les conditions suivantes :

$$k_{t_{AA}} = k_{t_{BB}} = k_{t_{AB}} \quad , \quad k_{AA} = k_{BA} \quad \text{et} \quad k_{BB} = k_{AB}$$

On voit donc d'après la discussion ci-dessus que l'on peut déduire l'ordre de grandeur de la constante de rupture des $RO_2\cdot$ d'un hydrocarbure à partir de sa courbe de cooxydation avec un hydrocarbure de référence dont la constante de rupture des $RO_2\cdot$ est connue. En effet, si la courbe de cooxydation est obtenue par additivité linéaire des vitesses d'oxydation des hydrocarbures purs, les constantes de ruptures des $RO_2\cdot$ sont du même ordre de grandeur. C'est le cas le plus favorable et le plus simple. Si la courbe de cooxydation présente un phénomène d'inhibition de la vitesse d'oxydation, l'hydrocarbure qui inhibe la vitesse de l'autre a la constante de rupture la plus élevée. Dans ce cas nous sommes obligés de déterminer les courbes de cooxydation avec de nouveaux hydrocarbures de référence dont les constantes de rupture des $RO_2\cdot$ ont des valeurs variées. Lorsque la courbe de cooxydation se rapproche le plus de l'additivité linéaire des vitesses nous pouvons en déduire l'ordre de grandeur de la constante de rupture des $RO_2\cdot$.

La représentation graphique adoptée pour la figure 1 présente l'inconvénient de nécessiter deux échelles d'abscisses différentes pour étudier la tangente à l'origine aux deux extrémités de la courbe d'après les expressions A et B pour chaque couple d'hydrocarbures. Il nous a donc paru plus commode de montrer qu'on peut porter en abscisse les concentrations d'un quelconque hydrocarbure. En effet, la comparaison de la tangente à l'origine peut se faire d'après l'équation [9] quand $[R_BH] \to o$ c'est-à-dire $[R_AH] \to [R_AH]_o$

$$\frac{dV}{d[R_AH]} = \left| \frac{V_A^o}{[R_AH]_o} \cdot \frac{[R_BH]_o}{[R_AH]_o} \left(2 - \frac{k_{t_{AB}}}{k_{t_{AA}}} \frac{k_{AA}}{k_{BA}} \right) - \frac{V_A^o}{[R_AH]_o} \right| \qquad [9]$$

on voit d'après l'équation [9] que la position de la tangente par rapport à la droite représentant la dilution de l'hydrocarbure par un solvant inerte à l'oxydation est toujours définie par le signe de l'expression :

$$2 - \frac{k_{t_{AB}}}{k_{t_{AA}}} \cdot \frac{k_{AA}}{k_{BA}}$$

Le calcul développé ci-dessus permet de mettre en évidence le rôle déterminant que jouent les constantes de ruptures des radicaux $RO_2\cdot$ pour définir l'allure du phénomène de la cooxydation. D'après l'équation [6], l'addition de R_AH, lorsque $k_{t_{AA}} < k_{t_{BB}}$, provoque une augmentation de la vitesse d'oxydation de R_BB dans le mélange. Il y a donc « **entraînement** » de la vitesse d'oxydation d'un hydrocarbure par l'autre.

Pour étudier ce phénomène d'« entraînement » de l'oxydation, nous devons déterminer les vitesses V_A et V_B de chacun de ces hydrocarbures dans le mélange. La vitesse globale V qui est la donnée expérimentale directe représente pour chaque mélange la somme de ces deux vitesses : $V = V_A + V_B$.

Appelons V_A^0 et V_B^0 les vitesses d'oxydation, $[R_AH]_0$ et $[R_BH]_0$ les concentrations molaires des hydrocarbures R_AH et R_BH purs, si nous représentons par V_A et V_B les vitesses d'oxydation respectives de R_AH et R_BH dans le mélange, puisque $V = V_A + V_B$, l'on en déduit :

$$\frac{dV}{d[R_BH]} = \frac{dV_A}{d[R_BH]} + \frac{dV_B}{d[R_BH]}$$

La vitesse d'oxydation d'un hydrocarbure R_AH, à la concentration $[R_AH]$ dans un diluant inerte s'exprime dans ce cas par :

$$V_A = k_{AA} k_{t_{AA}}^{-1/2} V_i^{1/2} [R_AH]$$

En mélange avec une autre substance oxydable, par exemple un hydrocarbure R_BH, la vitesse est V_A

$$V_A = -\frac{d[R_AH]}{dt} = \frac{d[R_AO_2H]}{dt} = [R_AO_2\cdot]\,(k_{AA}[R_AH] + k_{AB}[R_BH]) \qquad [10]$$

L'état stationnaire de la concentration des radicaux libres s'exprime par l'équation :

$$V_i = k_{t_{AA}} [R_AO_2\cdot]^2 + 2k_{t_{AB}} [R_AO_2\cdot]\,[R_BO_2\cdot] + k_{t_{BB}} [R_BO_2\cdot]^2$$

et l'état stationnaire de chacune des espèces $R_AO_2\cdot$ et $R_BO_2\cdot$ par l'équation :

$$k_{AB}\,[R_AO_2\cdot]\,[R_BH] = k_{BA}\,[R_BO_2\cdot]\,[R_AH]$$

On en déduit :

$$V_A = \frac{V_i^{1/2}\,(k_{AA}[R_AH] + k_{AB}[R_BH])\,k_{BA}[R_AH]}{(k_{t_{AA}} k_{BA}^2 [R_AH]^2 + 2k_{t_{AB}} k_{AB} k_{BA} [R_AH]\,[R_BH] + k_{t_{BB}} k_{AB}^2 [R_BH]^2)^{1/2}}$$

On calcule de même pour $R_BH \to 0$

$$\frac{dV_A}{d[R_BH]} = -\frac{V_A^0}{[R_AH]_0}\frac{k_{AB}}{k_{AA}}\left[1 - \frac{k_{AA}}{k_{BA}}\frac{k_{t_{AB}}}{k_{t_{AA}}}\right] - \frac{V_A^0}{[R_BH]_0} \qquad [11]$$

et :

$$\frac{dV_B}{d[R_BH]} = -\frac{V_A^0}{[R_AH]_0}\frac{k_{AB}}{k_{AA}}$$

$-\dfrac{V_A^0}{[R_BH]_0}\cdot d[R_BH]$ représente l'effet dû à la dilution de l'hydrocarbure R_AH par R_BH considéré comme un solvant inerte.

L'équation [11] permet de préciser l'influence de l'addition de R_BH sur la vitesse d'oxydation V_A de R_AH.

Si l'on admet que $k_{AA} \simeq k_{BA}$, les radicaux peroxydiques $R_AO_2\cdot$ et $R_BO_2\cdot$ sont sensiblement de

réactivité équivalente dans les réactions de propagation et si l'on pose comme précédemment $k_{t_{BB}} > k_{t_{AB}} > k_{t_{AA}}$ cette addition conduira à une diminution de vitesse supérieure à celle que laissait prévoir le seul effet de dilution :

$$\frac{dV_A}{d[R_BH]} + \frac{V_A^0}{[R_BH]_0} < 0$$

Inversement, si $k_{t_{BB}} < k_{t_{AB}} < k_{t_{AA}}$, l'addition de R_BH pourra conduire à une augmentation de la vitesse par rapport à ce que laisse prévoir l'effet de dilution par un solvant inerte à l'oxydation :

$$\frac{dV_A}{d[R_BH]} - \frac{V_A^0}{[R_BH]} > 0$$

Dans de tels cas, comme $\frac{dV_B}{d[R_BH]}$ est nécessairement positif, on peut observer par addition de R_BH une augmentation de la vitesse globale V, soit : $\frac{dV}{d[R_BH]} > 0$. Nous avons observé de tels cas dans l'oxydation du cyclohexène et de la tétraline auxquels on ajoute du cumène (3). De ce qui précède, nous voyons apparaître la notion d'« accélérateur » ou d'« inhibiteur » de vitesse des réactions en chaînes. Il existe des corps R_BH qui présentent la propriété d'accélérer l'oxydation de R_AH présent à la même concentration. Les radicaux libres $R_BO_2\cdot$, issus de R_BH ont une constante de rupture nettement inférieure à celle des radicaux issus de R_AH.

Il est possible d'évaluer quantitativement cet effet d'entraînement sur la base du mécanisme de telles réactions et des équations de vitesse qui en découlent.

L'action accélératrice de R_BH peut être caractérisée par le rapport de V_A sur la vitesse correspondant à l'oxydation en présence d'un diluant inerte :

$$\rho = \frac{V_A}{V_{A\,inerte}}$$

$$\rho = \frac{k_{BA}}{k_{AA}} \frac{(k_{AA}[R_AH] + k_{AB}[R_BH])}{(k_{BA}^2[R_AH]^2 + 2\frac{k_{t_{AB}}}{k_{t_{AA}}} k_{AB}k_{BA}[R_AH][R_BH] + \frac{k_{t_{BB}}}{k_{t_{AA}}} k_{AB}^2[R_BH]^2)^{1/2}}$$

ou encore :

$$\rho = \frac{1 + \frac{k_{AB}}{k_{AA}}\frac{[R_BH]}{[R_AH]}}{\left|1 + 2\frac{k_{t_{AB}}}{k_{t_{AA}}}\frac{k_{AB}}{k_{BA}}\frac{[R_BH]}{[R_AH]} + \frac{k_{t_{BB}}}{k_{t_{AA}}}\frac{k_{AB}^2}{k_{BA}^2}\frac{[R_BH]^2}{[R_AH]^2}\right|^{1/2}} \qquad [12]$$

En posant comme on le fait généralement :

$$\Phi = \frac{k_{t_{AB}}}{\sqrt{k_{t_{AA}} k_{t_{BB}}}}$$

en prenant pour variable $U = \frac{k_{AB}}{k_{BA}}\frac{[R_BH]}{[R_AH]}$

et en assimilant à $U = \frac{k_{AB}}{k_{AA}}\frac{[R_BH]}{[R_AH]}$ (ce qui revient à dire que les radicaux libres $RO_2\cdot$ ont sensiblement la même réactivité), on peut écrire :

$$\rho = \frac{1 + U}{\sqrt{1 + 2\Phi\alpha U + \alpha^2 U^2}} \qquad \text{si } \alpha = \sqrt{\frac{k_{t_{BB}}}{k_{t_{AA}}}}$$

On démontre aisément que ρ est une fonction monotone de U (toujours croissante ou toujours décroissante).

Ceci résulte du fait que Φ est toujours compris entre :

$$\frac{k_{t_{AA}}}{\sqrt{k_{t_{AA}} k_{t_{BB}}}} \qquad \text{et} \qquad \frac{k_{t_{BB}}}{\sqrt{k_{t_{AA}} k_{t_{BB}}}}$$

$$\rho = 1 \text{ pour } U = 0 \qquad \text{et} \qquad V_A = V_{A\,inerte} = V_i^{1/2} \frac{k_{AA}}{\sqrt{k_{t_{AA}}}} R_AH$$

$$\rho = \frac{1}{\alpha} \text{ pour } U \rightarrow \infty \qquad \text{et} \qquad V_A = \frac{1}{\alpha} V_{A\,inerte}$$

c'est-à-dire :

$$V_A = V_i^{1/2} \frac{k_{AA} R_AH}{\sqrt{k_{t_{BB}}}}$$

En toute rigueur, pour une dilution infinie, l'équation [4] donne :

$$\rho_{lim.} = \sqrt{\frac{k_{t_{AA}}}{k_{t_{BB}}} \frac{k_{BA}}{k_{AA}}}$$

Pour cette dilution infinie, tous les radicaux libres n'existent pratiquement que sous la forme R_BO_2.

L'entraînement maximal a alors la valeur $\frac{1}{\alpha} = \sqrt{\frac{k_{t_{AA}}}{k_{t_{BB}}}}$; il est d'autant plus marqué que l'écart entre les constantes de rupture est plus important.

2. MÉTHODE DE CALCUL DIRECT DE r_A, r_B, Φ

Nous avons proposé (9) une méthode de calcul direct des constantes cinétiques r_A, r_B et Φ en utilisant l'expression de la vitesse globale [6]. En effet, on peut partir de cette expression et calculer les réactivités relatives r_A et r_B et la constante Φ. A chaque mélange des deux hydrocarbures définis par leurs concentrations molaires correspond une vitesse d'oxydation. En principe, trois mélanges et les trois vitesses correspondantes permettent d'écrire trois équations ; la résolution d'un tel système fournit les valeurs des trois inconnues r_A, r_B, Φ. Quelle que soit la combinaison, trois à trois des équations choisies, le système admet les mêmes racines.

L'équation B peut se mettre sous la forme :

$$\frac{V}{V_A} = \frac{R_AH \left(r_A + 2 \frac{[R_BH]}{[R_AH]} + r_B \frac{[R_BH]^2}{[R_AH]^2} \right)}{[R_AH]_0 \left(r_A^2 + 2\Phi r_A r_B \cdot \frac{V_A^0 [R_BH]_0 [R_BH]}{V_B^0 [R_AH]_0 [R_AH]} + r_B^2 \frac{V_A^0 [R_BH]_0^2 [R_BH]^2}{V_B^0 [R_AH]_0^2 [R_AH]^2} \right)^{1/2}} \qquad [13]$$

V_A^0 et V_B^0 étant les vitesses de chacun des hydrocarbures purs et $[R_AH]_0$ et $[R_BH]_0$ leurs concentrations molaires. On obtient finalement une équation de la forme :

$$a\, r_A^2 + b\, r_A r_B \Phi + c\, r_B^2 = (r_A + d \cdot r_B + e)^2 \qquad [14]$$

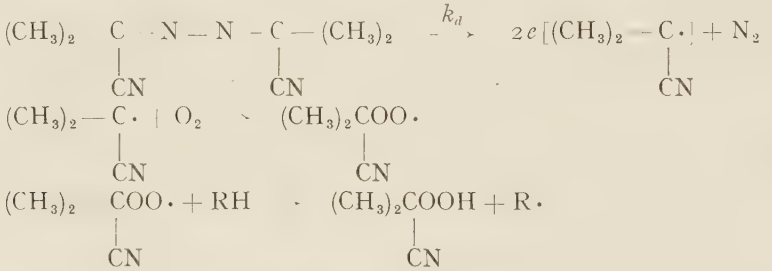
La résolution d'un tel système de trois équations à trois inconnues conduit à un polynôme complet du quatrième degré dont la résolution théorique est impossible.

En combinant les équations deux à deux, on élimine le terme en $r_A r_B \Phi$ et on obtient ainsi un ensemble d'équations du second degré représentées par des coniques dans un plan $r_A r_B$. Les calculs numériques ont été effectués par la *Compagnie des Machines Bull* sur l'ordinateur γ. Les solutions cherchées sont alors les coordonnées positives des points d'intersection de ces coniques (fig. 22 et 23).

Ces intersections déterminent en fait une aire $\Delta r_A \cdot \Delta r_B$. La dispersion des valeurs de r_A et de r_B obtenues par cette méthode peut traduire, soit l'imprécision expérimentale, soit une différence entre le mécanisme réel et le mécanisme admis.

IV. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET VÉRIFICATION DES CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

Les mesures des vitesses d'oxydation ont été effectuées par mesure du volume d'oxygène absorbé (9). L'azodiisobutyronitrile (ADBN) a été utilisé comme initiateur. Dans ce cas, le mécanisme admis pour l'étape d'initiation des chaînes est le suivant (22) :



La cinétique de décomposition de l'[ADBN] a été étudiée. Sa vitesse de décomposition peut être considérée comme indépendante du solvant (2). Son facteur d'efficacité, défini comme le rapport du nombre de radicaux qui initient des chaînes cinétiques sur le nombre total de radicaux créés dans le milieu par sa décomposition, a été mesuré (22) : $e = 0{,}6$.

L'expression de la vitesse d'initiation est la suivante :

$$V_i = 2 \cdot 0{,}6 \cdot 1{,}58 \cdot 10^{15} e^{-30\,800/RT}\ [\text{ADBN}]\ \text{mol.}l^{-1}\,\text{s}^{-1}.$$

1. VÉRIFICATION EXPÉRIMENTALE DES CALCULS DÉVELOPPÉS

La représentation graphique des résultats est obtenue en portant la vitesse globale d'oxydation en ordonnée et la concentration molaire des hydrocarbures en abscisse. Avec ce mode de représentation, les courbes obtenues par cooxydation de différents mélanges de cumène-cyclohexène, cumène-tétraline, cumène-diméthyl-2-3 butène-2 (fig. 2 et 7), montrent l'existence d'une très forte inhibition de la vitesse d'oxydation du cumène par addition d'une très faible quantité de l'ordre de 1 % de cyclohexène, de tétraline, de diméthyl-2-3 butène-2, avec apparition d'un minimum très marqué.

Ce phénomène a été observé par G. A. Russel (5) (6). Nous avons montré que l'addition d'une très faible quantité de cumène à chacun des trois hydrocarbures mentionnés ci-dessus augmente la vitesse de chacun de ces trois hydrocarbures et que les courbes passent par un maximum peu marqué mais net (fig. 2 et 7).

Nous avons là un phénomène remarquable où l'addition à R_BH d'une faible quantité d'un hydrocarbure R_AH qui s'oxyde mieux que R_BH, entraîne une brusque diminution de la vitesse d'oxydation de R_BH tandis que l'addition à R_AH d'un hydrocarbure R_BH qui s'oxyde moins bien que R_AH, entraîne une augmentation de la vitesse d'oxydation de R_AH. Ce phénomène s'explique parfaitement à partir de l'analyse que nous avons donnée précédemment [6] et [7]. En effet, les courbes obtenues sont du même type que la courbe « *a* » du 1er cas, $V_A^o < V_B^o$ de la figure 1. Nous avons vu [6] et [7], que ceci implique que la constante de terminaison des $RO_2\cdot$ du cumène soit beaucoup plus faible que celle des $RO_2\cdot$ du cyclohexène, de la tétraline, et du diméthyl-2-3 butène-2.

Les courbes de cooxydation du cumène avec respectivement l'éthylbenzène, le toluène, la décaline, l'hexène-1, le cyclohexylbenzène, le phényl-2 butane, le cyclohexane, le pinane (fig. 2, 5 et 6, 7), montrent que l'addition de chacun de ces hydrocarbures au cumène entraîne une très forte inhibition de sa vitesse d'oxydation. Par contre l'addition de cumène à chacun d'eux ne présente pas ce phénomène d'inhibition et la courbe se place au-dessus de la droite de dilution par un solvant inerte à l'oxydation. La courbe de cooxydation du mélange binaire cumène-cyclohexane est remarquable (fig. 2), car malgré une vitesse d'oxydation pratiquement nulle dans les conditions de l'expérience, le cyclohexane inhibe très fortement la vitesse d'oxydation du cumène. A ce même groupe de courbes se rattache le couple cumène-cyclopentylbenzène, mais dans ce dernier cas, il y a apparition d'un minimum. Dans toutes ces courbes, la vitesse d'oxydation du cumène est supérieure à celle de ses partenaires et selon la position respective des vitesses d'oxydation, nous pouvons observer l'existence d'un minimum ou pas. Par contre, nous n'avons pas observé de maximum. Nous avons ainsi les différentes formes de courbe possibles quand $V_A^o > V_B^o$ (fig. 1). Ces courbes impliquent pour la constante de terminaison $k_{t_{AA}}$ des $RO_2\cdot$ du cumène une valeur beaucoup plus faible que celle des $k_{t_{BB}}$ des $RO_2\cdot$ du cyclopentylbenzène de l'éthylbenzène, etc.

Cas d'additivité linéaire des vitesses d'oxydation.

Nous avons montré que l'additivité linéaire des vitesses d'oxydation des deux hydrocarbures implique des k_t de $RO_2\cdot$ du même ordre de grandeur. Nous en avons observé de nombreux cas : ainsi les courbes de cooxydation entre tétraline-hexène-1 (fig. 3), tétraline-cyclohexylbenzène (fig. 14), cyclohexène-pinane, cyclohexène-diméthyl-2-3 butène-2 (fig. 17), tétraline-toluène (fig. 18), éthylbenzène-cyclopentylbenzène, éthylbenzène-tétraline (fig. 20), cyclohexylbenzène-dicyclohexyle, cyclohexylbenzène-éthylbenzène (fig. 21).

Nous avons enfin obtenu une série de courbes (fig. 16) d'allure remarquable puisqu'elles se placent entièrement au-dessus de la droite d'additivité linéaire des vitesses. C'est le cas où le phénomène d'entraînement de l'oxydation d'un hydrocarbure par un autre est observé quelles que soient les concentrations respectives des deux hydrocarbures. Ainsi dans le cas de l'oxydation du pinane ($k_t = 10^6$) auquel on ajoute un hydrocarbure d'une valeur de $k_t \neq 10^7$, par exemple le cyclohexylbenzène, les courbes se placent au-dessus des droites correspondant à la vitesse d'oxydation des hydrocarbures dilués par un solvant inerte et même au-dessus de la droite représentant l'additivité linéaire des vitesses. Les résultats obtenus permettent d'interpréter l'allure assez particulière de ces courbes. On remarque, en effet, que ce phénomène n'est observé qu'avec des hydrocarbures dont les k_t des $RO_2\cdot$ ont des valeurs voisines. Dans le cas mentionné ci-dessus lorsque l'on ajoute du pinane au cyclohexylbenzène, il est normal d'après l'équation [6] que la tangente à l'origine se place au-dessus de la droite représentant l'effet normal de dilution. De même l'addition de cyclo-

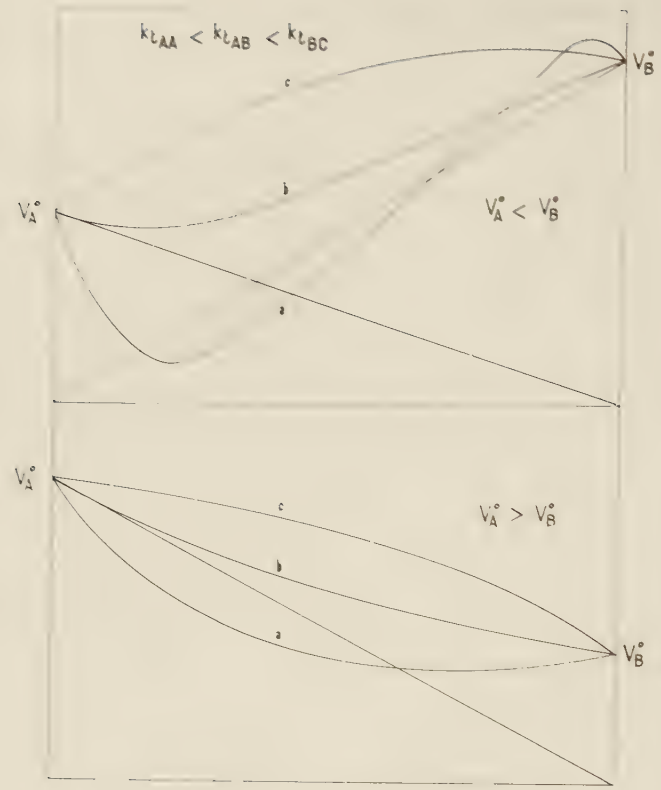


FIG. 1.

O concentration molaire R_BH $[R_BH]^\circ$
$[R_AH]^\circ$ concentration molaire R_AH O

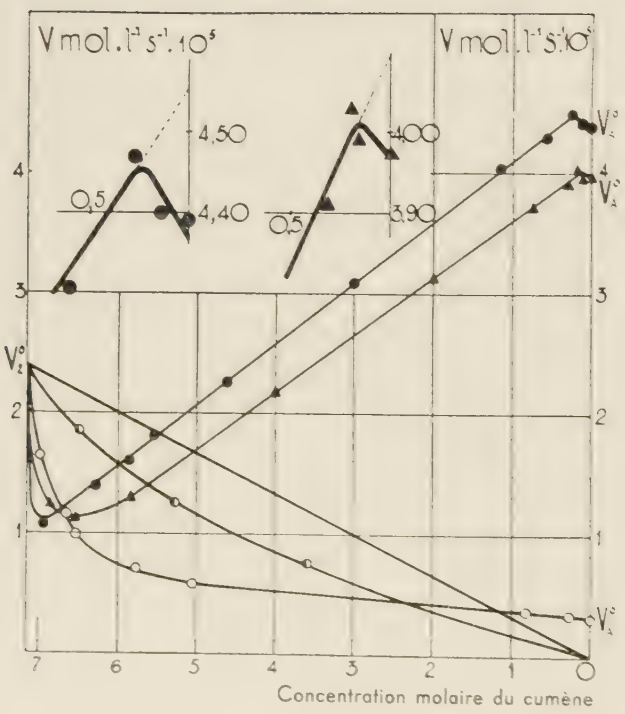


FIG. 2

● cumène-cyclohexène ○ cumène-hexène-1
▲ cumène-tétraline ◐ cumène-cyclohexane

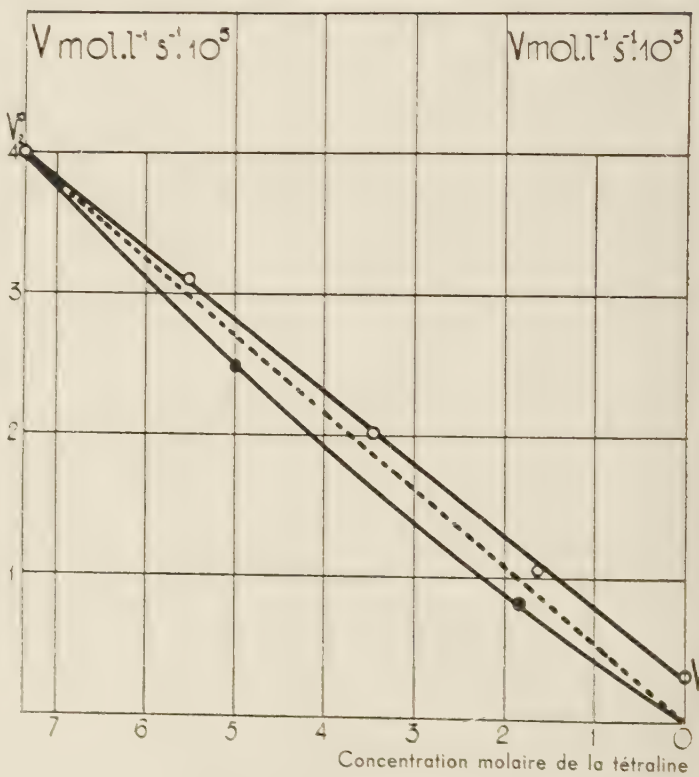


FIG. 3.

○ tétraline-hexène-1 ● tétraline-cyclohexane

hexylbenzène au pinane entraîne une tangente à l'origine qui se place elle aussi au-dessus de la droite représentant l'effet normal de dilution inerte. On interprète cet effet vraiment particulier de la manière suivante :

Si R_AH est le pinane et R_BH le cyclohexylbenzène, on a $k_{t_{AA}} = 10^6$ et $k_{t_{BB}} = 2 \cdot 10^7$.

Il faut que :

$$2 - \frac{k_{t_{AB}}}{k_{t_{AA}}} \cdot \frac{k_{AA}}{k_{BA}} > 0 ;$$

mais :

$$k_{t_{AB}} = \Phi \sqrt{k_{t_{AA}} \, k_{t_{BB}}} = \Phi \sqrt{10^6 \cdot 2 \cdot 10^7}$$

donc il suffit que :

$$\Phi \frac{k_{AA}}{k_{BA}} \leqslant 0{,}4$$

Ceci est parfaitement compatible avec les résultats obtenus puisque $\frac{k_{AA}}{k_{BA}} \neq 1$ et que Φ d'après le tableau I présente des valeurs inférieures à l'unité. Précisément, on trouve de telles valeurs pour Φ dans les cas où les courbes se placent au-dessus de la droite d'additivité des vitesses. On peut aussi d'après l'équation [6] fixer la condition nécessaire et suffisante pour que la courbe de cooxydation ait à ses deux origines des tangentes qui se placent au-dessus de la droite représentant l'effet normal de dilution. Il faut que :

$$\left(2 - \frac{k_{t_{AB}}}{k_{t_{AA}}} \cdot \frac{k_{AA}}{k_{BA}}\right)\left(2 - \frac{k_{t_{AB}}}{k_{t_{BB}}} \frac{k_{BB}}{k_{AB}}\right) > 0$$

ce qui s'écrit :

$$4 - 2\Phi\left(r_B \frac{V_A^0}{V_B^0} \cdot \frac{[R_BH]_0}{[R_AH]_0} + r_A \frac{V_B^0}{V_A^0} \frac{[R_AH]_0}{[R_BH]_0}\right) + \Phi^2 r_A r_B > 0$$

Pour l'exemple choisi :

$$r_A = 2 \; ; \; r_B = 0{,}4 \; ; \; \Phi = 0{,}3$$

et l'inégalité est bien vérifiée si l'on y reporte ces valeurs.

Des exemples de courbes se plaçant entièrement au-dessus de l'additivité linéaire des vitesses sont assez nombreux. Le pinane donne de telles courbes par cooxydation avec respectivement le cyclohexylbenzène, le cyclopentylbenzène, l'éthylbenzène, le méthylcyclopentane, le méthylcyclohexane ainsi que le cyclohexène avec la tétraline, le cyclohexylbenzène et le cyclopentylbenzène.

2. ENTRAINEMENT DE L'OXYDATION D'UN HYDROCARBURE

L'étude complète du phénomène d'entraînement a été faite avec le couple d'hydrocarbures cumène-éthylbenzène. La figure 5 montre que la constante de rupture $k_{t_{AA}}$ des radicaux peroxydiques de l'éthylbenzène est supérieure à celle du cumène. Ce couple présente, en outre, l'avantage de donner des hydroperoxydes stables à la température de 60° C, température à laquelle nous avons opéré. Afin de mettre en évidence le phénomène d'entraînement, il est nécessaire de déterminer la vitesse V_A de l'hydrocarbure R_AH dans le mélange R_AH-R_BH. Pour cela, nous disposons de deux données expérimentales :

— d'une part, la vitesse globale d'oxydation $V = V_A + V_B$; elle a été déterminée par absorption d'oxygène pour différentes concentrations molaires des hydrocarbures. La vitesse globale d'oxydation du mélange éthylbenzène (R_AH) et cumène (R_BH) a été mesurée pour toute une série de con-

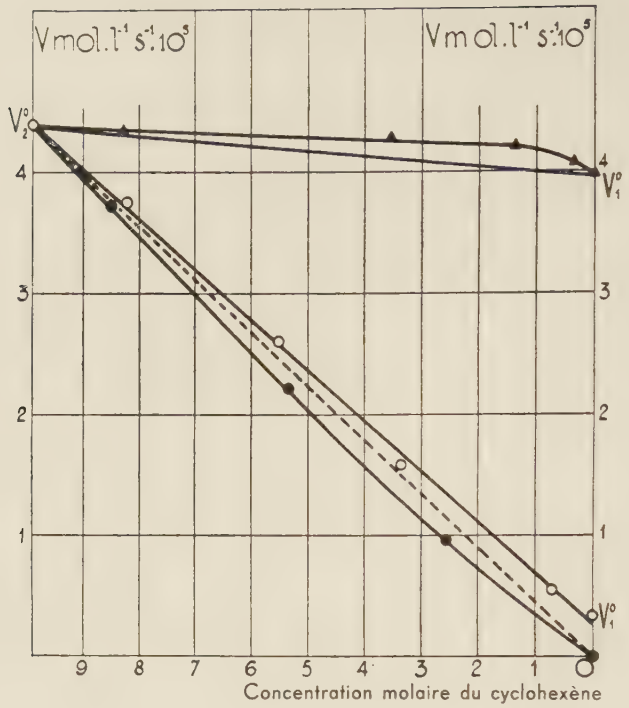


FIG. 4.

▲ cyclohexène-tétraline
○ cyclohexène-hexène-1
● cyclohexène-cyclohexane

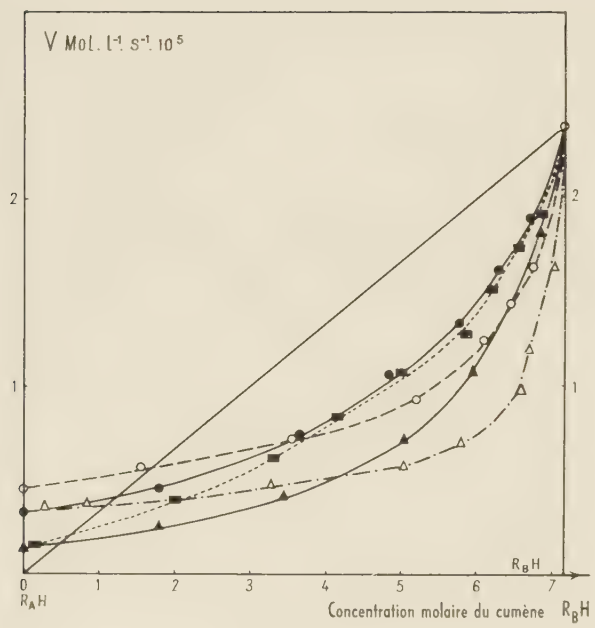


FIG. 5.

○ éthylbenzène-cumène
▲ toluène-cumène
■ décaline-cumène
△ hexène-1-cumène
● cyclohexylbenzène-cumène

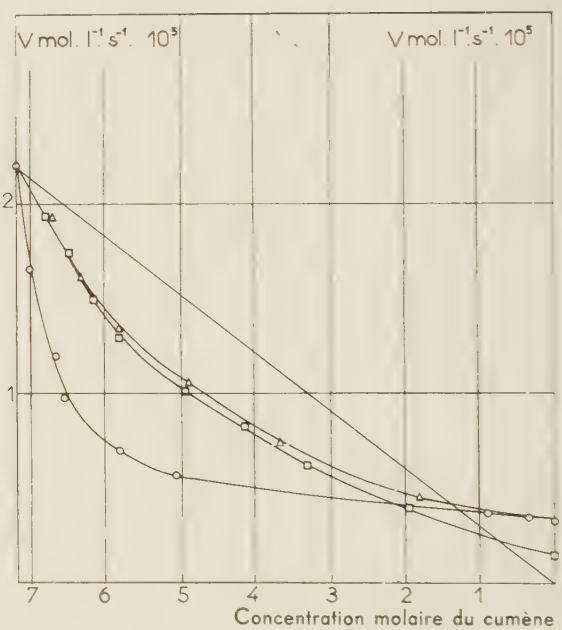


FIG. 6.

○ cumène-hexène-1
△ cumène-cyclohexylbenzène
□ cumène-décaline

centrations (fig. 5). Des déterminations identiques ont été effectuées pour toute une série d'hydrocarbures, R_BH étant toujours le cumène et R_AH étant successivement l'hexène-1, le cyclohexylbenzène, la décaline ou le toluène ;

— d'autre part, les quantités d'hydroperoxydes R_AO_2H, R_BO_2H formées pendant un temps suffisamment court pour que $[R_AH]$ et $[R_BH]$ puissent être considérées comme constantes, ce qui permet d'écrire :

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{[R_AO_2H]}{[R_BO_2H]}$$

Connaissant ainsi la somme et le quotient des vitesses, il est aisé de calculer leur valeur et de comparer ces vitesses aux valeurs correspondant à la dilution par un solvant inerte.

Bien que le taux d'avancement soit inférieur à 4 % en poids, il est nécessaire de conduire l'oxydation en présence d'une solution alcaline, sinon la réaction est inhibée par des traces de phénol provenant de la décomposition de l'hydroperoxyde de cuményle. La présence d'une émulsion alcaline n'a aucune influence sur les constantes cinétiques des étapes de propagation. Nous l'avons vérifié en effectuant deux expériences avec des concentrations initiales d'hydrocarbures identiques l'une en l'absence et l'autre en présence d'une émulsion alcaline : les rapports des concentrations des hydroperoxydes formés sont les mêmes dans les deux cas. Ce phénomène avait été observé dans le cas de l'oxydation de para-menthane (14). Du reste, il est généralement admis que dans le cas de réactions en chaînes radicalaires le milieu a peu d'influence sur les constantes cinétiques. Les différents mélanges oxydés contenant les hydroperoxydes d'éthylbenzène et de cumène ont été ensuite réduits avec H_4LiAl. La réduction des hydroperoxydes en alcools correspondants peut être considérée comme quantitative (5) (14). Le problème analytique se ramenait alors aux dosages d'un mélange d'alcool secondaire et d'alcool tertiaire : le méthylphénylcarbinol et le diméthylphénylcarbinol, dosage d'alcools totaux réalisés par la méthode de Zerewitinoff et d'alcools secondaires par la méthode classique d'acétylation pyridinée.

Sur la base des résultats obtenus (20) et des valeurs de $V = V_A + V_B$ on peut déterminer les valeurs de V_A et V_B (fig. 8) correspondantes dans le mélange R_AH, R_BH et calculer les valeurs $V_A/V_{A\ inerte}$ de l'entraînement de R_AH résultant de l'addition de R_BH.

Les résultats expérimentaux (fig. 8) démontrent l'existence d'un phénomène d'entraînement marqué comme le laissaient prévoir les hypothèses sur l'influence des constantes de rupture. Cet effet d'entraînement vient confirmer les résultats déjà mentionnés sur les couples cumène-cyclohexène et cumène-tétraline. C'est un fait d'expérience mais on peut, comme nous y avons été amenés, l'interpréter dans le cadre de la théorie des réactions en chaînes compétitives à ruptures biparticulaires. En particulier, les résultats analytiques peuvent permettre d'évaluer les rapports des constantes de propagation :

$$r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}} \qquad \text{et} \qquad r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}}$$

relatives à chacun des radicaux peroxydiques $R_AO_2^\bullet$ et $R_BO_2^\bullet$.

$$\frac{d[R_AO_2H]}{d[R_BO_2H]} = \frac{V_A}{V_B} = \frac{[R_AH]}{[R_BH]} \frac{(r_A[R_AH] + [R_BH])}{([R_AH] + r_B[R_BH])} \qquad [14]$$

La figure 8 montre que la vitesse V_A, calculée à partir des valeurs de r_A et r_B obtenues par l'utilisation de cette équation, est en parfait accord avec les points expérimentaux fournis par les données analytiques. Ceci justifie alors l'utilisation de l'équation [14] qui permet d'accéder aux rapports V_A/V_B sans données analytiques pour autant que l'on connaisse les valeurs de r_A et r_B. Or, ces valeurs sont accessibles par la méthode de calcul direct que nous avons développée à partir des

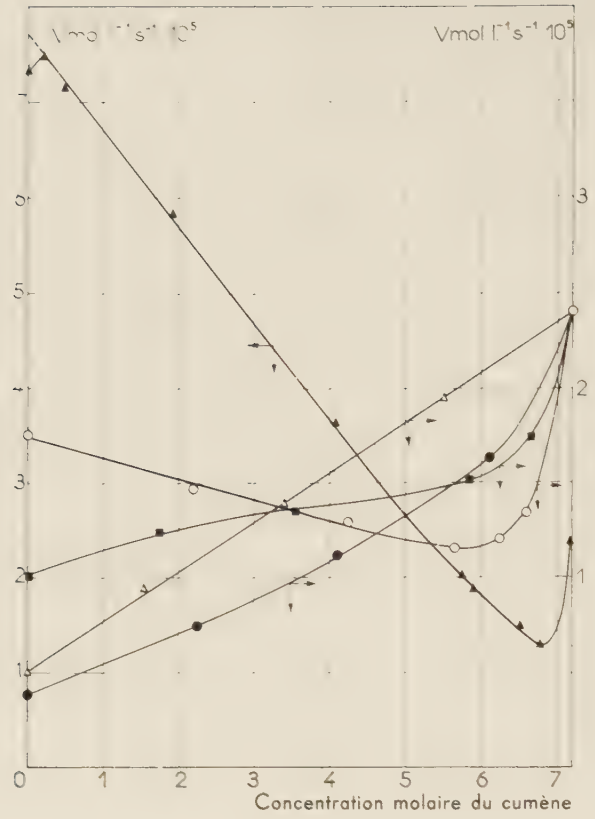


FIG. 7.

○ cumène-cyclopentylbenzène
■ cumène-pinane
▲ cumène-diméthyl-2-3 butène-2
△ cumène-diméthyl-2-3 butane
● cumène-phényl-2 butane

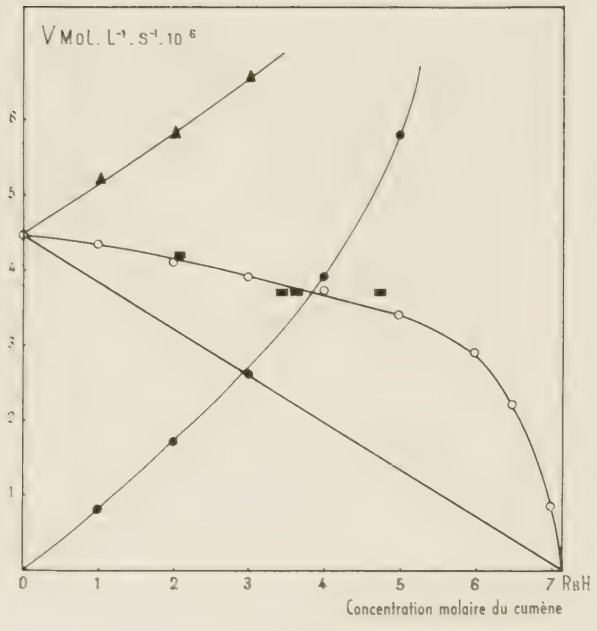


FIG. 8.

▲ V : vitesse globale expérimentale
○ V_A : vitesse d'oxydation calculée de l'éthylbenzène, dans le mélange
● V_B : vitesse d'oxydation calculée du cumène, dans le mélange.
▬ V_A : vitesse expérimentale de l'éthylbenzène, points obtenus par analyses des hydroperoxydes

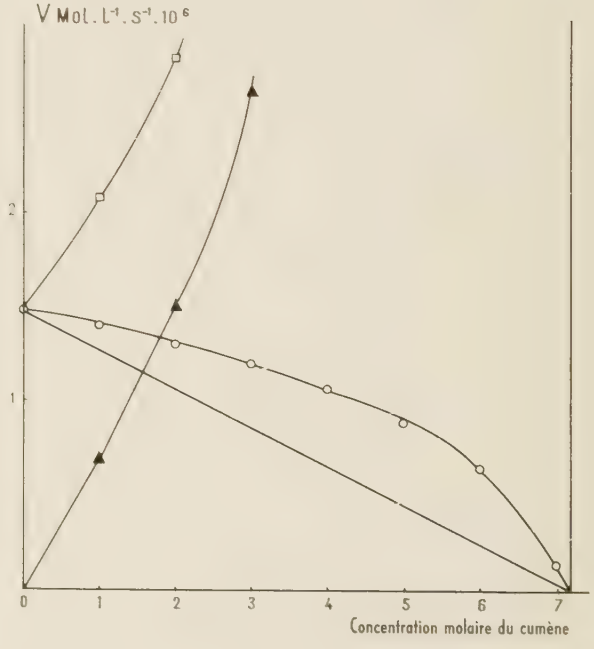


FIG. 9.

□ V : vitesse expérimentale du mélange toluène-cumène
○ V_A : vitesse calculée du toluène dans le mélange
▲ V_B : vitesse calculée du cumène dans le mélange

courbes : vitesse globale/composition molaire (9) pour les couples hexène-1 cumène, décaline-cumène, et cyclohexylbenzène-cumène (tableau I, fig. 10, 11 et 12).

Dans le cas de la cooxydation du mélange cumène-décaline, la courbe représentant la variation de la vitesse V_A obtenue à partir des valeurs calculées de V_A et de V_B, présente un phénomène d'entraînement très marqué (fig. 12). Le mélange de composition connue, correspondant à l'entraînement maximal a été oxydé jusqu'à un avancement de 2 %, et la répartition des hydroperoxydes réduits en alcools correspondants a été faite par dosages chimiques et infrarouge afin de contrôler analytiquement les valeurs trouvées par le calcul (20).

Bien que la valeur de V_A trouvée par analyse soit de 18 % inférieure à celle calculée, l'accord peut être considéré comme satisfaisant (fig. 12). En effet, la décaline, bien que diluée à environ 30 % dans le cumène, s'oxyde à une vitesse près de deux fois supérieure à celle à laquelle elle s'oxyde à l'état pur et à une vitesse près de six fois supérieure à celle à laquelle on devrait s'attendre par suite de l'effet de dilution inerte (fig. 12).

Pour le couple toluène-cumène, nous avons utilisé les réactivités relatives déterminées par SHERIF et coll. (14) d'après la répartition des hydroperoxydes dans l'oxydation du para-menthane en tenant compte des corrections dues à l'influence des substituants sur un noyau aromatique, corrections apportées par G. RUSSEL (7) ; l'on obtient alors :

$$r_B \quad \frac{1}{r_A} \quad -4$$

Les valeurs de V_A ainsi déduites des courbes de vitesses globales V et des valeurs de r_A et r_B sont présentées sur les figures 8, 9, 10, 11 et 12, montrant ainsi par rapport aux valeurs $V_{A\,inerte}$ correspondant à la dilution par un solvant inerte un effet d'entraînement marqué. Cet effet d'entraînement peut être calculé jusqu'à sa valeur limite :

$$\rho_{lim.} = \frac{1}{\alpha}\sqrt{\frac{k_{t_{AA}}}{k_{t_{BB}}}} \quad \text{(ou plus exactement)} \quad \sqrt{\frac{k_{t_{AA}}\,k_{BA}}{k_{t_{BB}}\,k_{AA}}}$$

La figure 13 montre la variation de la valeur de ρ en fonction du rapport de dilution :

$$u' = \frac{[R_BH]}{[R_AH]}$$

3. RÉSULTATS OBTENUS DANS LA DÉTERMINATION DES CONSTANTES CINÉTIQUES r_A, r_B ET Φ PAR LA MÉTHODE DU CALCUL DIRECT

Nous avons appliqué la méthode de calcul direct exposée précédemment, sur un certain nombre de nos résultats expérimentaux. Les valeurs obtenues sont groupées dans le tableau I.

Les courbes des figures 22 et 23 permettent d'apprécier la précision de la résolution graphique des systèmes d'équations conduisant à r_A et à r_B.

On voit que les intersections du faisceau de courbes délimitent une surface $\Delta r_A \cdot \Delta r_B$ qui caractérise la précision de la détermination de r_A et r_B. En examinant l'ensemble des résultats obtenus par cette méthode on constate que dans les cas où les constantes de terminaison sont très voisines ou bien les constantes de propagation très différentes, les résultats obtenus ne sont pas précis et dans certains cas extrêmes, la méthode ne donne aucun résultat.

On peut attribuer ce manque de précision à l'influence relativement faible qu'ont les paramètres

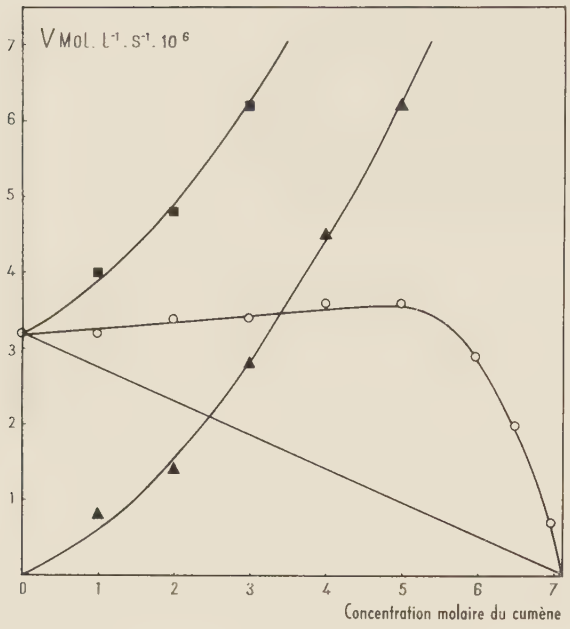


FIG. 10.

■ V : vitesse du mélange cyclohexylbenzène-cumène
○ V_A : vitesse cyclohexylbenzène dans le mélange
▲ V_B : vitesse cumène dans le mélange

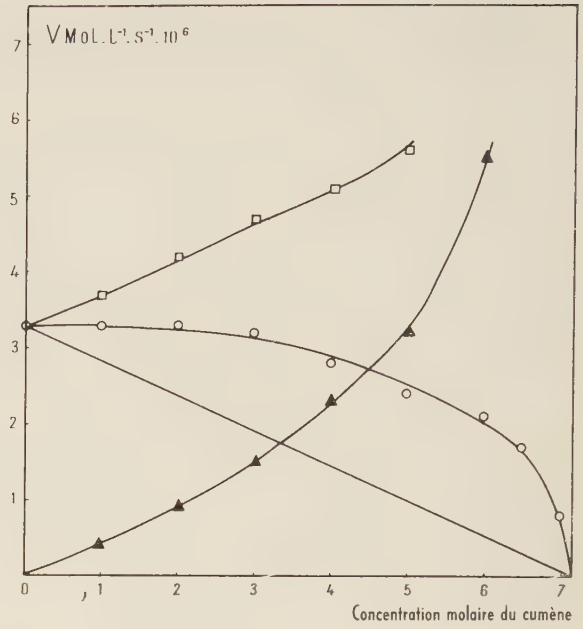


FIG. 11.

□ V : vitesse du mélange hexène-1-cumène
○ V_A : vitesse hexène-1 dans le mélange
▲ V_B : vitesse cumène dans le mélange

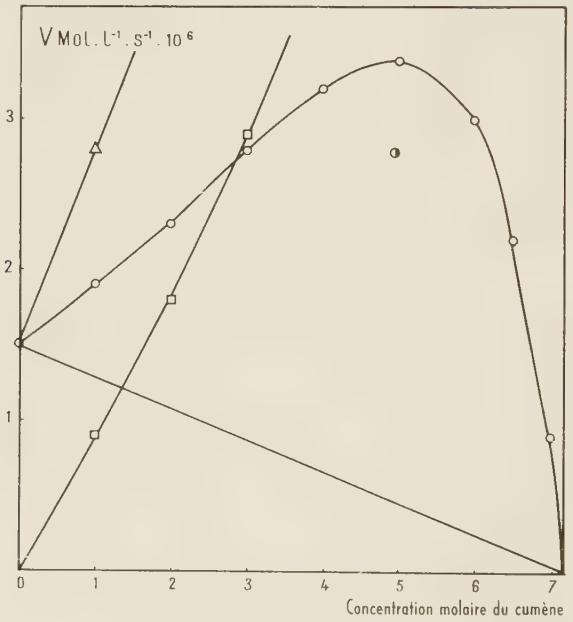


FIG. 12.

△ V : vitesse du mélange décaline-cumène
○ V_A : vitesse décaline dans le mélange
□ V_B : vitesse cumène dans le mélange

Tableau I.

R_AH	R_BH	r_A	r_B	Φ
Cumène	Hexène-1	0,5	1,1	1,4
Cumène	Décaline	0,5	0,27	1,0
Cumène	Cyclohexylbenzène	0,5	0,7	0,8
Cumène	Cyclohexène		6,0	
Cumène	Tétraline		10,0	
Pinane	Cyclopentylbenzène	0,9	1,7	0,2
Pinane	Cyclohexylbenzène	2,0	0,4	0,3
Cumène	Cyclopentylbenzène	0,1	4,0	
Cumène	Pinane	0,4	0,7	4,0
Cumène	Éthylbenzène	0,5	0,8	1,3
		(0,65) *	(0,60) *	

(*) Résultats obtenus par analyse chimique des mélanges d'hydroperoxydes.

r_A et r_B sur la grandeur de la vitesse globale. Des mesures expérimentales de la vitesse globale beaucoup plus précises seraient susceptibles d'améliorer les résultats obtenus.

Nous avons voulu vérifier les résultats de ces calculs pour le couple éthylbenzène-cumène par des détermination analytiques sur les produits de la réaction. L'analyse chimique (20) nous a donné les résultats suivants : $r_A = 0{,}65$, $r_B = 0{,}60$. On voit donc que pour ce couple ces valeurs sont en parfait accord avec celles du tableau I, soit $r_A = 0{,}5$, $r_B = 0{,}8$.

4. UTILISATION SYSTÉMATIQUE DE LA MÉTHODE DÉVELOPPÉE POUR LA DÉTERMINATION DES CONSTANTES DE RUPTURE

Les équations [6] et [7] nous ont permis de mettre en évidence le rôle primordial de la constante de rupture des radicaux peroxydiques $RO_2\cdot$ et particulièrement celui de la constante de ruptures croisées $k_{t_{AB}}$. Nous avons pu ainsi définir une méthode de comparaison des constantes de rupture des radicaux peroxydiques issus de deux hydrocarbures R_AH et R_BH. Lorsque l'addition de R_BH à R_AH conduit à une diminution de la vitesse globale d'oxydation et que cette diminution est supérieure à celle que l'on obtiendrait en utilisant un diluant inerte la constante de rupture des radicaux peroxydiques $R_BO_2\cdot$ est de valeur supérieure à celle des radicaux $R_AO_2\cdot$:

$$k_{t_{BB}} > k_{t_{AA}}$$

Inversement, l'addition de R_AH à R_BH conduira à l'augmentation de la vitesse globale d'oxydation par rapport à la vitesse obtenue en utilisant un solvant inerte à l'oxydation.

Le cas limite est celui pour lequel on observe l'additivité linéaire des vitesses d'oxydation des deux hydrocarbures ; elle implique l'égalité des constantes de rupture : $k_{t_{AA}} = k_{t_{BB}} = k_{t_{AB}}$. Enfin l'analyse mathématique de l'équation [2] et l'allure des courbes permettent d'établir des inégalités entre les k_t des $RO_2\cdot$. Par cette méthode on peut donc déterminer d'une manière approchée, la valeur de la constante de rupture inconnue des radicaux peroxydiques issus d'un hydrocarbure R_BH en la comparant aux valeurs des constantes de rupture k_t des $RO_2\cdot$ de certains hydrocarbures pour lesquels la valeur de k_t a été établie par d'autres méthodes (hydrocarbures de référence) (3) (4) (10) (11) (12).

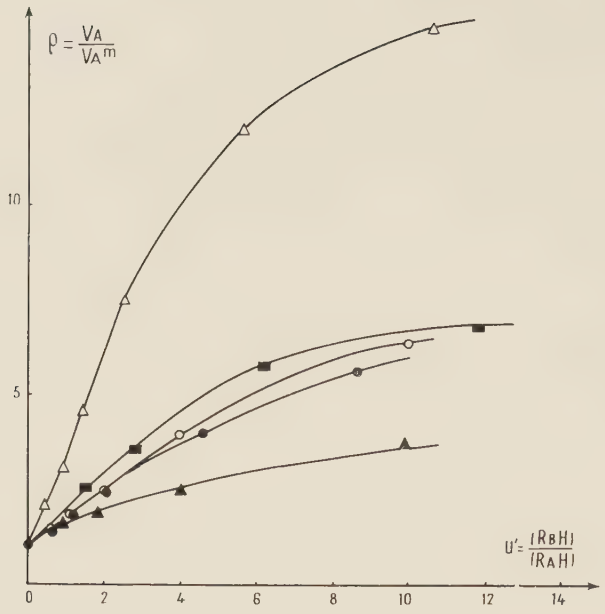


FIG. 13.

Valeurs de ρ en fonction du rapport de dillution :

△ pour le mélange décaline-cumène
■ pour le mélange cyclohexylbenzène-cumène
● pour le mélange hexène-1-cumène
○ pour le mélange éthylbenzène-cumène
▲ pour le mélange toluène-cumène

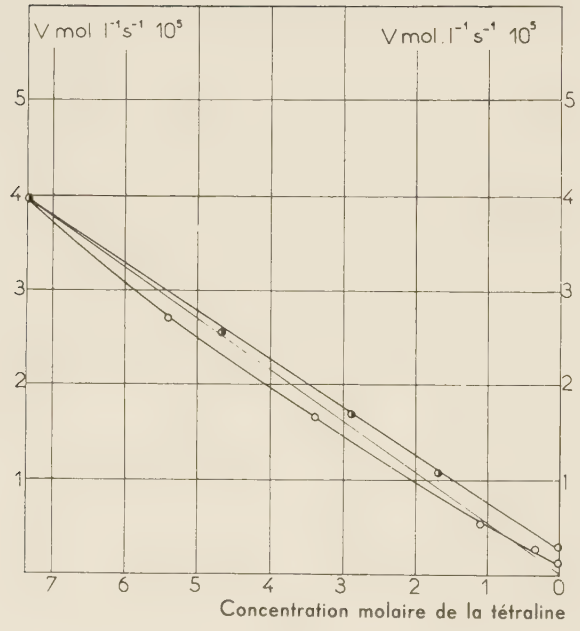


FIG. 14.

◑ tétraline-cyclohexylbenzène
○ tétraline-décaline

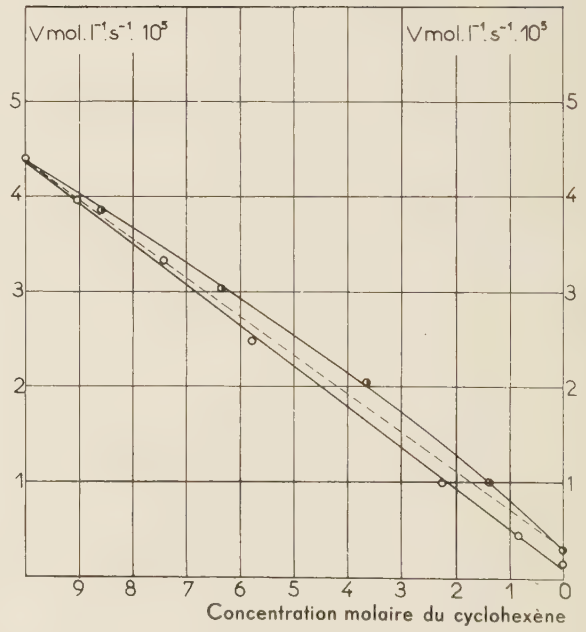


FIG. 15.

◑ cyclohexène-cyclohexylbenzène
○ cyclohexène-décaline

En utilisant cette méthode, il est possible d'effectuer des déterminations systématiques de constantes cinétiques pour des hydrocarbures de familles diverses conduisant à des radicaux peroxydiques primaires, secondaires et tertiaires et d'essayer de mettre en évidence les relations qui existent entre la réactivité et la structure de ces radicaux peroxydiques. Nous avons utilisé les hydrocarbures de référence suivants, dont les constantes de rupture des $RO_2\cdot$ sont connues :

cumène	k_t mol^{-1} l · s^{-1} :	$3{,}3 \cdot 10^4$ (10)
cyclohexène	— :	$1{,}0 \cdot 10^6$ (4)
tétraline	— :	$2{,}3 \cdot 10^7$ (11)

Les valeurs ont été déterminées par les méthodes classiques du secteur tournant (1) (10) (11), et des effets préliminaires et résiduels « pre et after effects » (4). La méthode expérimentale que nous avons utilisée ici a été décrite précédemment (9), la vitesse globale d'oxydation étant déterminée par la mesure du volume d'oxygène absorbé en fonction du temps ; l'initiateur utilisé étant l'azodiisobutyronitrile (ADBN). Les résultats sont mentionnés dans les références (8) (9) (20) (21). Compte-tenu du fait que l'étude porte uniquement sur des radicaux peroxydiques hydrocarbonés on peut s'attendre à ce que les $RO_2\cdot$ dont les squelettes hydrocarbonés sont de structure voisine aient des valeurs de k_t assez peu différentes. Le tableau II confirme cette hypothèse. En effet sur dix-sept hydrocarbures étudiés, douze ont une valeur de k_t des $RO_2\cdot$ égale ou légèrement supérieure à $2 \cdot 10^{\cdot 7}$ trois sont de l'ordre de 10^6 et deux seulement ont une valeur de $3 \cdot 10^4$. Cette dernière valeur, très faible paraît être due à la présence d'un groupement isopropyle dans la molécule de l'hydrocarbure.

En utilisant la méthode exposée ci-dessus, nous avons pu comparer les constantes de rupture des $RO_2\cdot$ d'un certain nombre d'hydrocarbures à celles des hydrocarbures de référence suivants :

a. Le cumène.

Le diméthyl-2-3 butane qui possède des groupements isopropyles donc deux atomes d'hydrogène tertiaires présente une constante de rupture identique à celle du cumène (fig. 7). Parmi tous les hydrocarbures étudiés ce sont les seuls qui présentent une valeur aussi faible de k_t des $RO_2\cdot$

b. Le cyclohexène.

D'après la figure 3, on voit que le pinane et le diméthyl-2-3 butène-2 ont sensiblement la même constante de rupture que le cyclohexène. Le pinane pourra donc être utilisé dans certains cas à la place du cyclohexène comme hydrocarbure de référence.

c. La tétraline.

Le toluène et l'éthylbenzène présentent les mêmes constantes de rupture que la tétraline (fig. 4 et 6) ; de même le cyclohexylbenzène (8). L'éthylbenzène et le cyclohexylbenzène peuvent donc, comme la tétraline, servir d'hydrocarbures de référence. Alors les courbes des figures 5, 6, 7 montrent que le cyclopentylbenzène, le dicyclohexyle et le phényl-2 butane ont également des valeurs de k_t du même ordre de grandeur que celle de la tétraline.

Enfin la position des tangentes à l'origine par rapport à l'effet normal de dilution par un solvant inerte permet d'établir des inégalités possibles entre les k_t des $RO_2\cdot$ de certains hydrocarbures.

Le classement ci-après a pu être établi (tableau II).

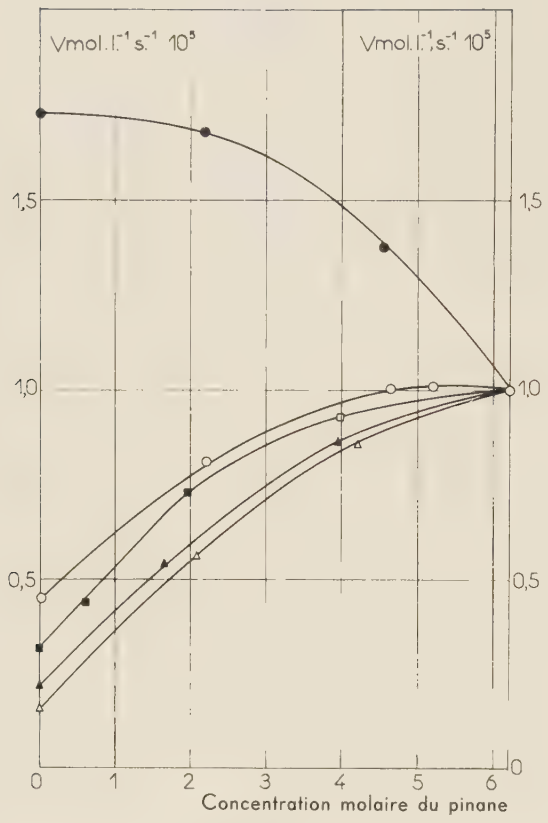


FIG. 16.

- ● pinane-cyclopentylbenzène
- ■ pinane-cyclohexylbenzène
- ○ pinane-éthylbenzène
- ▲ pinane-méthylcyclopentane
- △ pinane-méthylcyclohexane

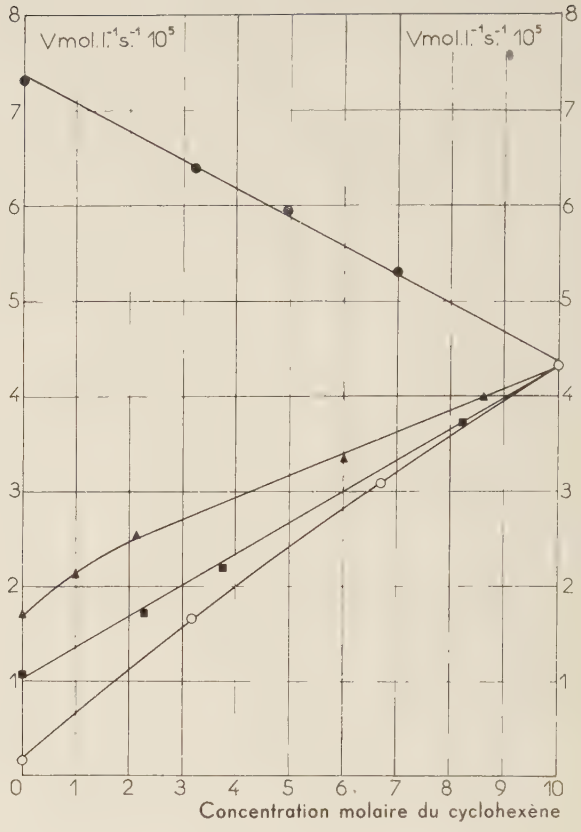


FIG. 17.

- ○ cyclohexène-toluène
- ■ cyclohexène-pinane
- ● cyclohexène-diméthyl-2-3 butène-2
- ▲ cyclohexène-cyclopentylbenzène

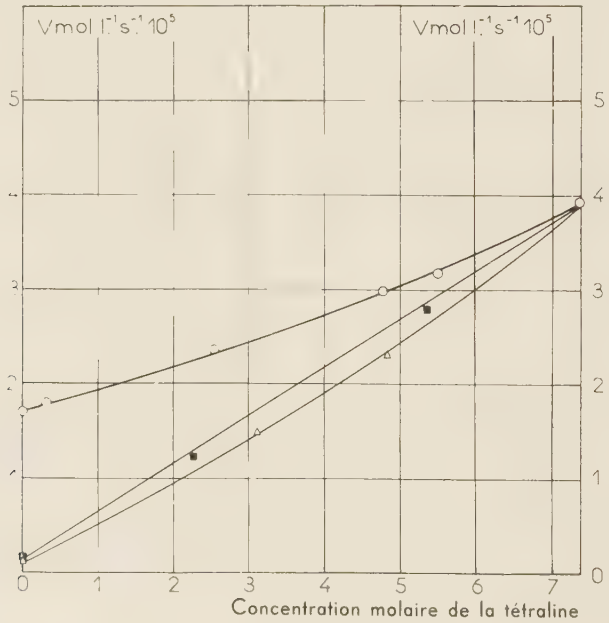


FIG. 18.

- △ tétraline-méthylcyclohexane
- ○ tétraline-cyclopentylbenzène
- ■ tétraline-toluène

TABLEAU II.

CONSTANTES DE RUPTURE k_t DES RADICAUX PEROXYDIQUES.

k_t mol $^{-1}$ l·s $^{-1}$		
$3 \cdot 10^4$	10^6	$2 \cdot 10^7$
Cumène	Cyclohexène	Tétraline
Diméthyl-2-3 butane	Diméthyl-2-3 butène-2	Toluène
	Pinane	Éthylbenzène
	hexène-1	Phényl-2 butane
		Cyclopentylbenzène
		décaline
		méthylcyclopentane
		méthylcyclohexane
		cyclohexane

Cohérence des résultats.

La tétraline cooxydée successivement avec l'éthylbenzène (fig. 20) et le cyclohexylbenzène (fig. 14) présente un cas d'additivité linéaire des vitesses. Donc, les trois hydrocarbures ont la même valeur de k_t des $RO_2\cdot$. Par conséquent, le couple cyclohexylbenzène-éthylbenzène doit présenter l'additivité linéaire des vitesses ; ce qui est bien vérifié (fig. 21).

Ce résultat est enfin confirmé par des travaux récents ; TSEPALOV, par la méthode des secteurs tournants, a montré que l'éthylbenzène a la même constante de rupture que la tétraline (11). Parmi les nouveaux hydrocarbures de référence, on peut alors choisir ceux qui présentent une vitesse propre d'oxydation voisine de celle de l'hydrocarbure étudié. Ceci apporte plus de précision à la méthode, et est mis en évidence par la comparaison des courbes cyclohexène-éthylbenzène (fig. 20) et pinane-éthylbenzène (fig. 16).

On peut aussi vérifier la cohérence des résultats de la façon suivante. Nous avons vu que la courbe de cooxydation cyclohexène-tétraline se place au-dessus de la droite d'additivité linéaire des vitesses. Il faut donc que tout hydrocarbure de k_t égale à celle du cyclohexène lorsqu'il est cooxydé avec un hydrocarbure de k_t égale à celle de la tétraline présente une courbe qui se place au-dessus de l'additivité linéaire des vitesses ; tout au moins il faut que les tangentes à l'origine se placent au-dessus des droites respectives obtenues avec un solvant inerte. Ceci a été vérifié dans de nombreux cas (fig. 16 et 17).

La classification précédente des constantes de rupture (tableau I) met particulièrement en évidence l'extrême disparité des k_t des radicaux peroxydiques tertiaires qui peuvent présenter soit la valeur de celle du cumène (diméthyl-2-3 butane), soit celle du cyclohexène (pinane), soit enfin celle de la tétraline (cyclohexylbenzène, cyclopentylbenzène, etc.) ou même lui être légèrement supérieure (décaline, méthylcyclopentane, etc.). On voit donc qu'en aucun cas la réactivité des radicaux peroxydiques ne peut être fondée sur une simple classification en radicaux primaire, secondaire et tertiaire comme certains auteurs l'avaient proposée (6).

Radicaux peroxydiques tertiaires.

La structure du squelette hydrocarboné des radicaux peroxydiques tertiaires a une influence déterminante sur la valeur de leur constante de rupture k_t. On expliquait jusqu'à présent la faible valeur de k_t des $RO_2\cdot$ tertiaires par l'impossibilité qu'ont les $RO_2\cdot$ tertiaires de donner lieu à la

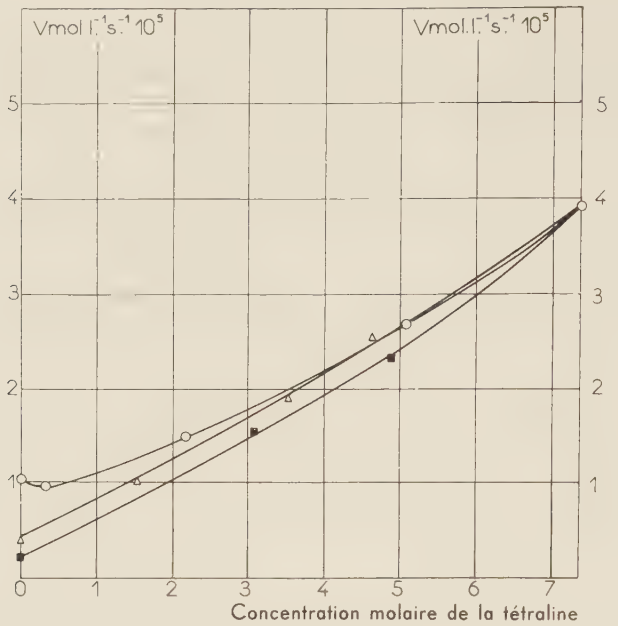


FIG. 19.

○ tétraline-pinane
■ tétraline-méthylcyclopentane
△ tétraline-phényl-2 butane

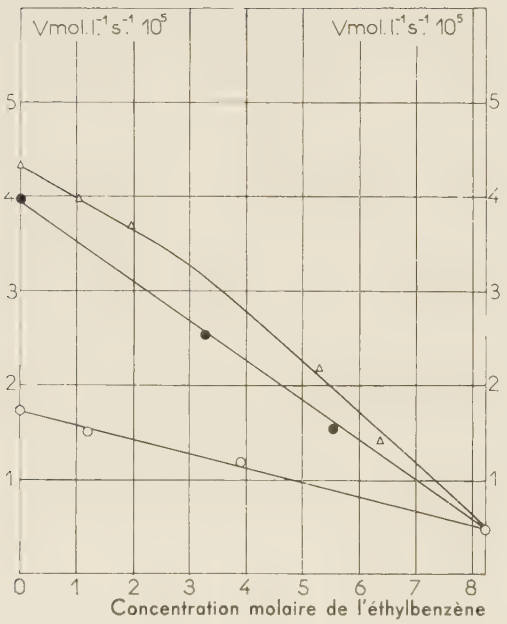


FIG. 20.

○ éthylbenzène-cyclopentylbenzène
● éthylbenzène-tétraline
△ éthylbenzène-cyclohexène

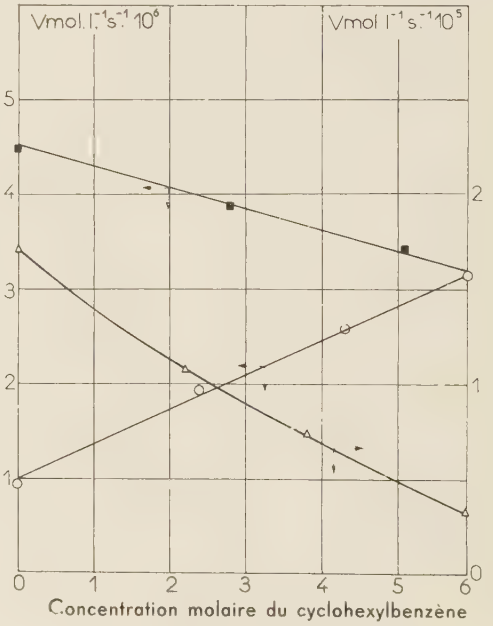


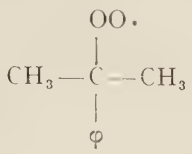
FIG. 21.

○ cyclohexylbenzène-dicyclohexyle
△ cyclohexylbenzène-cyclopentylbenzène
■ cyclohexylbenzène-éthylbenzène

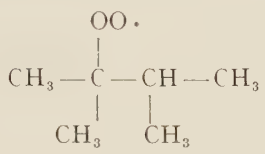
réaction de rupture admise pour les $RO_2\cdot$ primaires et secondaires. En effet, celle-ci exige la présence d'un atome d'hydrogène sur le carbone portant le groupement peroxydique (13) :

$$2\,RR'CHOO \rightleftarrows \text{complexe activé} \rightarrow RCOR' + RCHOH - R' + O_2$$

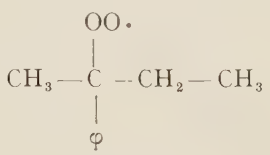
Un mécanisme différent a été proposé qui suppose que les $RO_2\cdot$ se transforment en radicaux $RO\cdot$ (16) et que ces derniers donnent en majeure partie une réaction de recombinaison en peroxyde vrai ROOR (15). Nous avons montré que les k_t des $RO_2\cdot$ tertiaires peuvent présenter des valeurs de k_t du même ordre de grandeur que celles des $RO_2\cdot$ primaires et secondaires aussi bien que des valeurs faibles comme celles du cumène. Ces valeurs très dispersées des k_t de ces $RO_2\cdot$ prouvent que l'interprétation ci-dessus ne peut être retenue. C'est plutôt à des différences de structure du squelette hydrocarboné des $RO_2\cdot$ que cette dispersion peut être attribuée. En effet, les différents radicaux peroxydiques tertiaires que nous avons étudiés ont les structures suivantes :



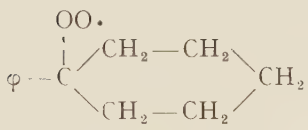
I



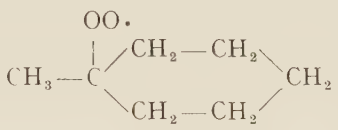
II



III

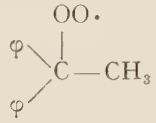


IV

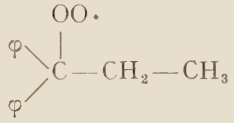


V

Nous avons montré que les $RO_2\cdot$ de structures I et II ont une constante très faible ($3\cdot10^4$), tandis qu'on observe une grande augmentation de la valeur de k_t ($10^6\cdot10^7$) lorsqu'un groupement $-CH_2-$ existe en position α du carbone portant le groupement $-O-O\cdot$ (structure III). La valeur élevée des k_t serait due vraisemblablement à la présence de ce groupement $-CH_2-$ en α du carbone qui porte le groupement peroxydique. De plus, certains auteurs ont montré (17) (18) que le diphényl-1-1 éthane s'oxyde beaucoup plus vite que le diphényl-1-1 propane. Or cette différence de vitesse ne pouvant être expliquée par des différences dans les constantes de propagation qui sont en principe du même ordre de grandeur, implique nécessairement une valeur de k_t beaucoup plus élevée pour la structure VII.



VI



VII

Ceci est en accord avec nos résultats : les $RO_2\cdot$ tertiaires VI et VII présentent les mêmes différences structurales que I et III. Il ne semble pas que cette différence des valeurs de k_t soit due à la réactivité des hydrogènes des groupements CH, CH_2, CH_3 situés en α de l'atome de carbone portant le groupement peroxydique. En effet, bien que l'atome d'hydrogène tertiaire de la structure II soit plus réactif qu'un atome secondaire ou primaire nous avons établi que les structures I et II avaient des k_t de même valeur. La valeur de k_t des $RO_2\cdot$ devrait dépendre de la nature de la liaison

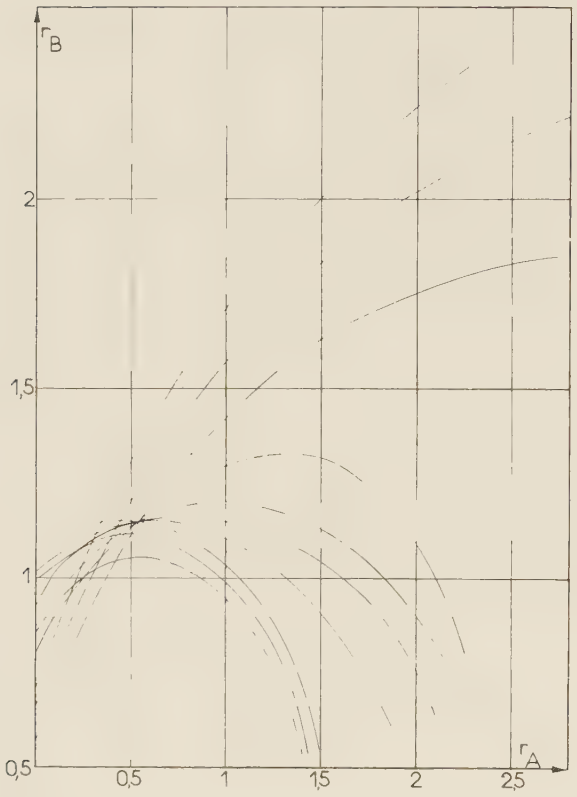


FIG. 22.
Cumène-hexène-1

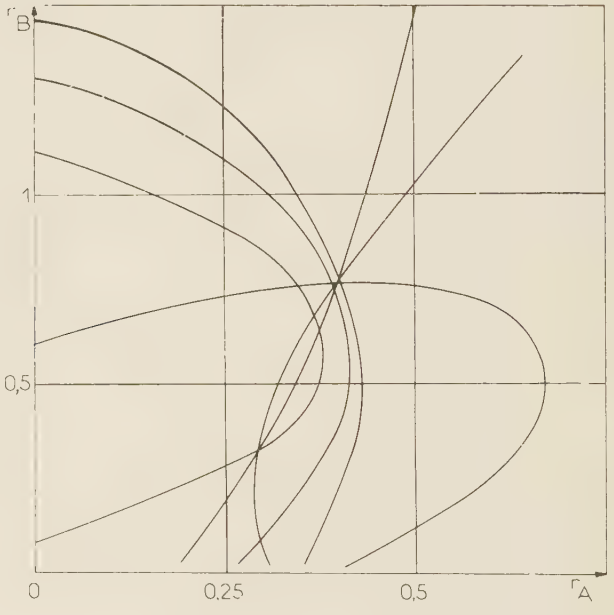


FIG. 23.
Exemple de calculs exécutés à l'ordinateur pour le couple cumène = R_AH, pinane = R_BH.

C — C située entre le carbone portant le groupement — O — O· et le carbone situé en α ; mais actuellement nous ne pouvons préciser le rôle de cette liaison dans le mécanisme de l'étape de rupture.

Radicaux peroxydiques secondaires et primaires.

Les radicaux peroxydiques secondaires présentent également des constantes de terminaison de valeurs diverses (cyclohexène : 10^6 ; hexène-1 $< 10^7$; éthylbenzène : 2.10^7 ; cyclohexane $> 2.10^7$).

Il en est de même des primaires. Ainsi la valeur de k_t des RO_2 du diméthyl-2-3 butène-2 est de 10^6 et celle du toluène : $2 \cdot 10^7$. Dans ces conditions, la vitesse d'oxydation du diméthyl-2-3 butène-2 doit être augmentée par addition de cumène, ce qui est bien observé (fig. 1).

Hydrocarbures présentant plusieurs groupements oxydables dans leur molécule.

Dans ce qui précède, nous avons étudié l'oxydation d'hydrocarbures présentant un seul groupement oxydable dans leur molécule. En dehors de quelques cas simples, la plupart des molécules hydrocarbonées comportent plusieurs groupements oxydables de structure souvent différente. Pour interpréter le mécanisme d'oxydation, on devrait alors considérer qu'il peut se produire un phénomène de cooxydation plus ou moins complexe entre les différents groupements oxydables de cette molécule. Lorsqu'on est dans le cas d'une cooxydation à deux constituants, on peut alors, connaissant les constantes cinétiques des différents groupements oxydables de la molécule, prévoir l'oxydation de celle-ci.

C'est, par exemple, le cas du *p*-cymène (14) qui possède des groupements oxydables primaire et tertiaire et dont la vitesse d'oxydation est bien inférieure à celle du cumène qui ne possède qu'un seul groupement tertiaire oxydable dans la molécule.

CONCLUSION

La cooxydation des hydrocarbures a été choisie comme exemple type de réactions en chaînes complexes à deux constituants, faisant intervenir des réactions de rupture biparticulaires.

A partir de l'expression de la vitesse globale qui découle du mécanisme cinétique proposé, on a obtenu les expressions des tangentes aux origines de la courbe : vitesse globale-concentration molaire. Ces expressions mathématiques nous ont permis d'apporter une contribution à l'interprétation du phénomène de la cooxydation des hydrocarbures.

L'ensemble des résultats obtenus fournit une démonstration directe de l'excellent accord entre l'expérience et l'expression mathématique de la vitesse obtenue à partir du schéma cinétique proposé. Ceci constitue, à notre connaissance, la première confirmation sur les données de vitesse, de la validité de ce schéma.

Nous avons pu mettre ainsi en évidence expérimentalement la possibilité d'entraîner l'oxydation d'un hydrocarbure par addition d'un second hydrocarbure et fixer les conditions théoriques de cet « entraînement ».

Une méthode de calcul directe des constantes r_A, r_B, Φ à partir de l'expression de la vitesse globale de cooxydation permet de déterminer ces constantes pour un certain nombre de couples d'hydrocarbures.

L'accord observé entre la théorie et l'expérience autorise l'établissement à l'aide de la cooxydation, d'une méthode approchée de détermination des constantes cinétiques des réactions élémentaires.

On peut évaluer par cette méthode les constantes de rupture des radicaux peroxydiques $RO_2\cdot$ issus d'une série d'hydrocarbures par comparaison avec les $RO_2\cdot$ des hydrocarbures de référence dont les constantes de rupture sont connues. On établit ainsi une classification des hydrocarbures d'après la valeur des constantes de rupture de leurs $RO_2\cdot$. Cette classification présente un intérêt pratique certain. En effet, les hydrocarbures dont les constantes de rupture sont du même ordre de grandeur présentent en mélange une additivité linéaire des vitesses. Par contre, lorsque ces constantes présentent des écarts marqués on observe des phénomènes d'entraînement ou d'inhibition.

La connaissance de ces phénomènes fournit des indications précieuses soit sur la possibilité de mettre à profit des phénomènes d'entraînement au cours d'une oxydation, soit sur la nécessité de séparer les constituants d'un mélange et d'en éliminer les impuretés.

BIBLIOGRAPHIE

(1) JUNGERS (J. C.), BALACEANU (J. C.) et LIMIDO (G. E.). — Cinétique Chimique Appliquée. XIV. Les réactions en chaînes. *Rev. Inst. Franç. du Pétrole*, 1956, **XI**, 1070 ; Cinétique Chimique Appliquée. 1 vol. *Technip*, Paris, 1958.

(2) WALLING (C.). — Free Radicals in Solution. *John Wiley and Sons*, New York, 1957.

(3) BOLLAND (J. L.) et GEE (G.). — *Trans. Faraday Soc.*, 1946, **42**, 236.
BOLLAND (J. L.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1946, **186 A**, 218.
— *Trans. Faraday Soc.*, 1948, **44**, 669.
— *Quarterly Rev.*, 1949, **3**, 1.

(4) BATEMAN (L). — *Quarterly Rev.*, 1954, **8**, 147.

(5) RUSSEL (G. A.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 5011.

(6) RUSSEL (G. A.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 4583.

(7) RUSSEL (G. A.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 1041.

(8) ALAGY (J.), CLÉMENT (G.) et BALACEANU (J. C.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1959, 1325.

(9) ALAGY (J.), CLÉMENT (G.) et BALACEANU (J. C.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1960, 1495.

(10) MELVILLE (H. W.) et RICHARDS (S.). — *J. Chem. Soc.*, 1954, 944.

(11) DEWAR (M. J. S.) et BAMFORD (C. H.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1949, **198 A**, 252.

(12) TSEPALOV. — *Bull. Acad. Sci. USSR*, Div. *Phys. Chem.*, 1959, **124**, 1-6.

(13) RUSSEL (G. A.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 3871.

(14) SHERIF (G. S.), HUNT (C. F.) et BOURS (A. H.). — *Can. J. Chem.*, 1953, **31**, 1229.

(15) BLANCHARD (H. S.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 4548.

(16) TRAYLOR (T. G.) et BARTLETT (P. D.). — *Tetraedron letters*, 1960, **24**, 30.

(17) YURZHENKO (T. I.), TOLOPKO (D. K.) et PUCHIN (V. N.). — *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, 1950, **74**, 85.

(18) TOLOPKO (D. K.) et YURZHENKO (T. I.). — *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, 1954, **94**, 707.

(19) HAWKINS. — *J. Chem. Soc.*, 1949, 2076.

(20) ALAGY (J.), CLÉMENT (G.) et BALACEANU (J. C.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1961, 279.

(21) ALAGY (J.), CLÉMENT (G.) et BALACEANU (J. C.). — *Bull. Soc. Chim.*, 1961, 1792.

(22) SEN (J. N.), BOOZER (C. E.) et HAMMOND (Cr. S.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 3244.

(23) Selected values of physical and thermodynamic properties of hycrocarbons and related compounds — *Carnegie Press* — 1953.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

TRANSFERT DE MASSE GAZ-LIQUIDE : INFLUENCE DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION

Vu et approuvé :

Paris, le 15 mai 1963

Le Doyen
de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

Jean ROCHE